ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1861.

Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue de Seine-Saint-Germain,
près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LXIII.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,

RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1861.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DE QUELQUES CORPS SIMPLES;

Par M. V. REGNAULT.

Je réunis, dans ce Mémoire, les expériences faites dans ces dernières années pour déterminer la chaleur spécifique de quelques corps simples que je n'avais pas encore réussi à obtenir en quantité suffisante et à un degré convenable de pureté. Les procédés que j'ai employés pour cette nouvelle série d'expériences diffèrent peu de ceux qui ont servi pour mes anciennes recherches (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t, LXXIII, p. 20). J'ai modifié néanmoins, d'une manière avantageuse, l'étuve qui me sert à porter les corps à une température voisine de 100°, en remplaçant le feu de charbon qui me servait anciennement à maintenir en ébullition l'eau d'une chaudière, par une lampe à gaz qui fait le même office, sans exiger la présence de l'opérateur.

La substance soumise à l'expérience est placée, ordinairement, dans une corbeille M en toile de fil de laiton, munie intérieurement d'un cylindre en toile de laiton, dans lequel s'engage le réservoir du thermomètre T qui donne la température de la substance. Cette corbeille est suspendue à un fil de soie qui traverse le bouchon métallique

creux R. Le thermomètre T est maintenu par ce même bouchon de façon que la division correspondant à 100° ne dépasse l'étuve que de 1 centimètre.

L'étuve chauffée est à trois enveloppes concentriques. Le cylindre intérieur A, dans lequel on dispose la corbeille et le thermomètre, est soudé hermétiquement par le haut et par le bas à l'enveloppe extérieure. Son orifice supérieur est fermé par le bouchon creux R; son orifice inférieur est fermé par un registre *m* pendant que l'on chauffe la corbeille avec la substance qu'elle contient. Entre l'enveloppe extérieure et le cylindre A se trouve une enveloppe intermédiaire, fixée au couvercle supérieur et descendant vers le bas de la partie conique de l'enveloppe extérieure. L'étuve est maintenue par un support DDPP′ en bois qui sert, en outre, d'écran pour empêcher le rayonnement de la chaleur sur le calorimètre H, quand celui-ci occupe la place indiquée dans la figure, au moment où l'on veut y plonger la corbeille chauffée.

La chaudière V communique avec l'étuve par un premier tube *ab* qui traverse l'enveloppe intermédiaire, et qui amène la vapeur dans l'espace annulaire BB autour du cylindre intérieur A. Cette vapeur s'échappe par des ouvertures *o*, *o*, percées sur la face opposée à l'arrivée du tube *ab*; la vapeur redescend par l'espace annulaire extérieur CC, l'eau condensée rentre dans la chaudière V par le tube inférieur *cd*. La vapeur qui a conservé l'état gazeux s'échappe de l'étuve par le tuyau *ef*, et se rend dans le tuyau plus large G, terminé en haut par un tuyau plus étroit *hi* qui est entouré d'eau froide, continuellement renouvelée. La vapeur se condense complétement dans ce réfrigérant, et revient à la chaudière par le tube *kp*; elle y retourne d'ailleurs avec une température très-voisine de 100°, car, dans l'espace G, elle traverse la vapeur qui arrive constamment de l'étuve.

L'ébullition de l'eau dans la chaudière V est produite par

une lampe à gaz W; elle continue aussi longtemps que l'on veut, sans que la présence de l'opérateur soit nécessaire; la même quantité d'eau sert indéfiniment, puisqu'elle revient toujours, sans perte, à la chaudière.

Cette nouvelle disposition de l'appareil rend les opérations extrêmement simples, et elle permet à l'expérimentateur de s'occuper de tout autre travail.

Si l'on remplace l'eau de la chaudière V par d'autres liquides volatils, on peut obtenir dans l'étuve des températures stationnaires, très-différentes de 100°. Ainsi, si on y place du sulfure de carbone, on y trouvera la température de 46°; avec le chloroforme la température de 60°, avec l'alcool la température de 78°, avec l'essence de térébenthine la température de 157°, etc. Il est même facile d'obtenir dans l'étuve une température stationnaire, parfaitement fixée à l'avance; il suffit de placer dans la chaudière V un liquide dont la température d'ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère soit peu différente de celle que l'on veut obtenir dans l'étuve, et de faire bouillir alors ce liquide sous une pression plus grande, ou plus petite, que l'atmosphère, de façon que le thermomètre de l'étuve se fixe rigoureusement à la température que l'on cherche à obtenir. On fait communiquer dans ce cas, par l'intermédiaire d'un tube de plomb, le tube *hi* avec un réservoir à air, dont on change la pression, à volonté, par une pompe aspirante ou foulante.

Je ne reviendrai pas sur la manière d'opérer; elle a été suffisamment décrite dans mes Mémoires précédents.

Lorsqu'on doit déterminer la chaleur spécifique d'un corps qui se liquéfie, ou même se ramollit beaucoup, aux températures peu supérieures à celle de l'air ambiant, on ne peut plus le chauffer dans l'étuve, il faut avoir recours à la méthode inverse qui consiste à refroidir le corps dans un mélange réfrigérant, et à déterminer l'abaissement de température qu'il produit par son immersion dans le calorimètre.

J'ai décrit (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 270) l'appareil que j'ai employé à cet effet. J'ai remplacé cet appareil par un autre, d'un maniement plus facile, et qui permet de mieux régulariser la température. Le froid y est produit par la vaporisation d'un liquide très-volatil dans un courant d'air continu, que l'on peut régulariser à volonté. La *fig.* 2, *Pl. I*, en représente une section verticale. Un tuyau central A, semblable à celui de la *fig.* 1, et muni, à ses deux extrémités, des mêmes obturateurs, reçoit la corbeille M chargée de la substance dont on veut déterminer la chaleur spécifique. Il est enveloppé d'un second tube B, ayant la forme que montre la figure, et qui est soudé hermétiquement au tube A, par le haut et par le bas. Un troisième tube C enveloppe les deux autres, et forme un manchon qui préserve le tube B du contact immédiat de l'air ambiant, et empêche ainsi la rosée de s'y déposer.

Le tube B porte sur son fond supérieur, annulaire, deux tubulures : sur l'une est soudé le tube *badc* à trois branches; la seconde est traversée par un tube recourbé *efg*, muni d'un robinet *r*, et qui descend jusqu'au bas du tube B. Enfin tout le système est placé sur un support, muni d'écrans, semblable à celui de la *fig.* 1, *Pl. I*.

Le liquide volatil, éther ou sulfure de carbone, est versé dans le tube annulaire B par l'orifice *d* que l'on bouche ensuite. Pour que le niveau du liquide ne s'abaisse pas au-dessous de *hi*, par suite de son évaporation dans une expérience longtemps prolongée, on a donné au tube B un renflement vers le haut.

On détermine un courant d'air par le tube *efg*, soit à l'aide d'un aspirateur adapté à la tubulure *c*, soit par une pompe foulante, ou un soufflet appliqué directement sur le tube *efg*. Comme j'ai à ma disposition de grands réservoirs dans lesquels une pompe foulante, mue par une machine, comprime, en peu de temps, de l'air sous plusieurs atmosphères, l'opération est très-simple : un grand réservoir

chargé d'air comprimé communique avec le tube *efg*. En ouvrant plus ou moins le robinet *r*, un courant d'air plus ou moins rapide traverse l'éther du tube B, et s'échappe saturé de vapeur par la tubulure *ac*. La température s'abaisse rapidement par suite de la vaporisation. Quand l'éther approche de la basse température à laquelle on veut opérer, ce que l'on reconnaît sur un thermomètre dont le réservoir plonge dans l'éther, on rétrécit l'ouverture du robinet *r* pour arrêter le refroidissement, et on parvient, avec un peu d'habitude, à rendre la température stationnaire aussi longtemps que l'on veut. Le thermomètre T dont le réservoir plonge dans la corbeille M, est nécessairement en retard sur celui qui plonge dans l'éther, mais les deux thermomètres se rapprochent, successivement, quand on règle convenablement le courant d'air. On ne fait descendre la corbeille M dans le calorimètre que quand l'équilibre est à peu près établi.

On n'obtient pas avec cet appareil des températures aussi basses qu'à l'aide des mélanges réfrigérants de glace et de chlorure de calcium cristallisé; ainsi, quand la température extérieure est de $+20°$, il est difficile de maintenir l'éther à une température stationnaire inférieure à $-12°$; dans les mêmes circonstances avec le sulfure de carbone la température ne descend qu'à $-8°$. Mais la facilité de maintenir les basses températures longtemps stationnaires permet d'obtenir plus de précision dans les mesures.

Une disposition toute semblable permet d'abaisser graduellement la température d'un liquide, et de la rendre stationnaire au degré que l'on veut. Je m'en suis souvent servi pour déterminer la température à laquelle un liquide se solidifie, quand la solidification a lieu entre $-15°$ et $+10°$. Le tube intérieur A est alors fermé par le bas (*fig.* 3); on y place le liquide et un thermomètre qui donne sa température et sert à l'agiter. A l'aide du courant d'air, on abaisse, successivement et aussi lentement qu'on le veut, la tempé-

rature de l'éther, le thermomètre plongé dans le liquide baisse également jusqu'au moment où la solidification commence : sa température devient alors stationnaire. Pour retourner en arrière, on diminue le courant d'air, ou on l'arrête complétement. La température de l'éther remonte alors, on agite continuellement le liquide avec le thermomètre, et on observe si, au moment où il prend sa marche ascendante, la partie solidifiée a repris entièrement l'état liquide.

Enfin, si l'on désire, pour des expériences spéciales, obtenir des températures inférieures à — 40°, on fait arriver dans l'espace annulaire de l'ammoniaque liquide que l'on prépare facilement, et en grande quantité, avec l'appareil que j'ai décrit (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI). Le courant d'air, traversant l'ammoniaque liquide avec une vitesse suffisante, abaisse sa température jusque vers — 80° (1). En réglant le courant, on peut rendre la température stationnaire à un degré quelconque entre — 40° et — 80°; la grande chaleur latente de vaporisation de l'ammoniaque rend cette régularisation très-facile.

MAGNÉSIUM.

La chaleur spécifique du magnésium n'a pas encore été déterminée. J'ai employé pour cette expérience un bel échantillon de magnésium qui m'a été prêté par M. Rousseau. Le métal avait été préparé en décomposant le chlorure de magnésium par le sodium à haute température; il formait un seul culot ayant une dépression considérable dans le centre. Le culot a été enveloppé de plusieurs feuilles de plomb superposées pour le préserver du contact de l'air. Le magnésium se conserve longtemps dans l'air sec sans subir d'altération sensible.

---

(1) MM. Loir et Drion ont annoncé, récemment, que par la vaporisation de l'ammoniaque dans le vide on obtenait un froid de — 90° (*Comptes rendus de l'Académie*, t. LII, p. 748).

M.	$91^{gr},870$	$92^{gr},22$
Plomb. . . .	$49^{gr},410$	$29^{gr},69$
T.	$97^{o},63$	$98^{o},28$
θ'.	$23^{o},81$	$22^{o},99$
$\Delta\theta'$.	$3^{o},8289$	$3^{o},9203$
A.	$466^{gr},69$	$466^{gr},69$
C.	$0^{gr},2466$	$0^{gr},2533$
Moyenne de C.		$0^{gr},2499$

Cette chaleur spécifique, multipliée par le poids atomique 150,0 que l'on adopte aujourd'hui pour le magnésium, donne le produit 37,49. Ainsi le magnésium rentre parfaitement dans la loi des chaleurs spécifiques des corps simples, et sa chaleur spécifique confirme l'exactitude de la formule MgO que l'on donne à la magnésie.

LITHIUM.

Dans le Mémoire que j'ai publié (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 276), j'ai donné la chaleur spécifique du chlorure de lithium, et j'ai cherché à démontrer, en me fondant sur cette seule donnée, que le poids atomique 80,37 que l'on a adopté pour le lithium, doit être divisé par 2, c'est-à-dire réduit à 40,18. La formule de la lithine doit donc être Li^2O, comme celles de la potasse et de la soude qui, d'après mes expériences, doivent être écrites K^2O et Na^2O. Mais, pour que la preuve fût convaincante pour la lithine, il était utile de déterminer la chaleur spécifique du lithium métallique. M. Debray m'en a fourni l'occasion en mettant à ma disposition une petite quantité de lithium qu'il avait préparé, avec grand soin, en suivant le procédé de M. Bunsen. Elle se composait d'un gros globule pesant environ 1 gramme, et de 12 grains de la grosseur d'un petit pois.

J'ai tenté vainement de réunir par la fusion les petits grains en un seul globule; l'oxyde qui recouvrait leur sur-

face s'opposait à une soudure complète. J'ai préféré opérer uniquement sur le gros globule, qui se travaillait facilement à froid sous le marteau, et présentait une surface très-brillante.

Pour préserver le métal du contact de l'air pendant les expériences, je l'ai enfermé hermétiquement dans une boîte de plomb représentée par la *fig.* 4. Le globule de lithium a été transformé d'abord en un cylindre régulier par percussion dans un mortier de lapidaire; d'un autre côté, on avait préparé un cylindre creux en plomb *abcd*, dans lequel s'ajustaient exactement le piston du mortier et un piston en plomb P. Le cylindre L de lithium ayant été placé dans le cylindre creux de plomb, on a introduit par-dessus le piston P, que l'on a comprimé fortement, à coups de marteau, pour rendre la fermeture hermétique.

Le poids du lithium étant connu, ainsi que celui du vase de plomb, on déterminait par expérience la capacité calorifique de l'ensemble des deux métaux, et, comme celle du plomb est connue, il est facile de déduire par le calcul la chaleur spécifique du lithium. Pour plus de sûreté, avant d'introduire le lithium dans le vase de plomb, on a fait plusieurs expériences sur ce vase seul, muni de son piston; ces expériences ont donné exactement la capacité calorifique qui convient au poids du plomb composant le vase. Voici les résultats des trois expériences que j'ai faites sur l'ensemble du plomb et du lithium :

M.	$0^{gr},945$	0,945	0,945
Plomb ...	$109^{gr},985$	109,985	109,985
T.	$99°,27$	99,57	99,77
θ'.	$26°,56$	26,89	26,83
$\Delta\theta'$.	$2°,0856$	2,0555	2,0588
A.	$151^{gr},55$	151,55	151,55
C.	0,9412	0,9405	0,9407

Moyenne. 0,9408

La capacité calorifique du lithium est très-considérable,

car elle est presque égale à celle de l'eau. Si l'on acceptait le poids atomique 80,37 que les chimistes donnent au lithium, le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique serait 75,61. Mais si l'on admet le poids atomique 40,18 qui donne à la lithine la formule Li^2O, on obtient le produit 37,80, et le lithium satisfait alors parfaitement à la loi qui régit les chaleurs spécifiques des corps simples.

MÉTAUX QUI ACCOMPAGNENT LE PLATINE.

J'ai eu plusieurs occasions de déterminer les chaleurs spécifiques de quelques-uns des métaux qui accompagnent le platine (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII; 3e série, t. XLVI), mais des doutes me restaient sur la pureté de plusieurs des échantillons que j'avais soumis à mes expériences. M. Chapuis m'a prêté en juin 1857 plusieurs échantillons de rhodium, d'osmium et d'iridium, qu'il avait préparés avec le plus grand soin, par les procédés décrits dans la Note suivante qu'il m'a remise :

1° L'osmium a été obtenu par le grillage de l'osmiure d'iridium. L'acide osmique, recueilli dans une dissolution de potasse caustique, a été converti en osmite de potasse par l'alcool, puis lavé longtemps par une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorure double d'osmium et d'ammoniaque a été chauffé dans un courant de gaz hydrogène, et l'osmium spongieux qui en provient a été réuni par compression en un seul lingot.

2° L'iridium a été obtenu en chauffant les résidus du minerai de platine avec du nitre; ces résidus avaient été préalablement débarrassés d'osmium. La matière, lavée par l'eau, a été traitée par l'eau régale, et les liqueurs ont été précipitées par du chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel double a été calciné dans un creuset de platine en élevant lentement la température. La mousse métallique a été lavée de nouveau avec une dissolution de sel ammoniac, puis chauffée à la moufle; on a reconnu un dégagement

notable d'osmium. Après ces opérations, on s'est assuré que l'iridium contenait encore des quantités sensibles de platine, de palladium et d'or. On l'a traité de nouveau par l'eau régale affaiblie, et comme on craignait encore la présence de quelques métaux étrangers, on l'a refondu avec du nitre, et l'on a traité par de l'eau régale l'oxyde ainsi obtenu. Les liqueurs, évaporées, ont donné des cristaux bien définis de chlorure double d'iridium et de potassium ; le chlorure double a été chauffé dans un creuset avec du carbonate de soude. L'iridium ainsi obtenu, après des lavages, a été agrégé en un seul cylindre par la percussion.

3° Le rhodium a été extrait des résidus de la préparation de l'iridium. Ces résidus, bien épuisés par l'action de l'eau régale, ont été mélangés avec du sel marin fondu, puis chauffés au rouge dans un courant de chlore sec. La matière a été ensuite traitée par l'eau bouillante, la liqueur a donné, par évaporation, de beaux cristaux octaédriques de chlorure double de rhodium et de sodium. Ces cristaux ont été redissous dans l'eau chaude, on a ajouté du sel ammoniac, et la liqueur a abandonné, par refroidissement, des cristaux aiguillés de chlorure double ammoniacal. Ce dernier chlorure double, chauffé à la moufle, a donné le rhodium métallique. Comme l'on conservait encore quelques doutes sur sa pureté, on a traité une seconde fois le rhodium par l'eau régale ; le résidu métallique a été fondu de nouveau avec du sel marin, et le mélange a été chauffé dans un courant de chlore sec. La matière a été redissoute dans l'eau bouillante, et la liqueur a donné par ébullition le chlorure double de rhodium et de sodium cristallisé. Le chlorure double, traité comme nous l'avons dit précédemment, a donné du rhodium métallique que l'on a agrégé par percussion.

OSMIUM.

L'osmium formait un seul cylindre, fortement agrégé par la percussion. Je n'ai fait qu'une seule détermination, dont

voici les données :

M.	$204^{gr},59$
p......	$1^{gr},5048$
T......	$97°,77$
θ.	$18,71$
$\Delta\theta'$.....	$1°,3338$
A......	$466,69$

On déduit de cette expérience pour la chaleur spécifique de l'osmium $C = 0,03113$. Ce nombre diffère à peine de $C = 0,03063$ que j'ai trouvé pour l'osmium préparé par M. Fremy (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 262). Le produit de l'équivalent 1244,2 de l'osmium par sa chaleur spécifique 0,03063 est 38,11. Ainsi l'osmium suit parfaitement la loi des chaleurs spécifiques des corps simples, et la formule de l'acide osmique est bien OsO^5, comme on l'admet généralement.

RHODIUM.

Le rhodium sur lequel j'ai expérimenté en 1855 avait été préparé par M. Chapuis, mais il renfermait de petites quantités de l'un des métaux à équivalents élevés du platine. Aussi la chaleur spécifique du rhodium a-t-elle été trouvée un peu faible, 0,05408 ; car, multipliée par l'équivalent 652,1, elle donne le produit 35,26. Le nouvel échantillon provient également de M. Chapuis, qui s'était attaché à le purifier aussi complétement que possible. Le métal forme un seul cylindre, fortement agrégé par la percussion. Voici les données des expériences :

M.	$200^{gr},31$	$200^{gr},31$
p......	$1^{gr},5048$	$1^{gr},5048$
T......	$98°,15$	$97,50$
θ'.	$19°,64$	$19,97$
$\Delta\theta'$. ...	$2°,1138$	$2,0917$
A.....	$466^{gr},69$	$466^{gr},69$
C.	$0,5522$	$0,5532$
Moyenne........		$0,05527$

Le produit de cette chaleur spécifique par l'équivalent 652,1 est 36,04. Ce produit est encore un peu faible; cela tient probablement à la présence d'un peu d'iridium.

J'ai fait des déterminations sur un autre échantillon de rhodium, qui m'a été prêté également par M. Chapuis; il formait une médaille, remarquable par sa netteté, et qui avait été frappée à la Monnaie de Paris. La médaille était suspendue, dans l'expérience, à un fil de soie très-fin, dont on pouvait négliger l'influence.

M....	$47^{gr},107$	$47^{gr},107$
T.....	$96^{\circ},77$	$97^{\circ},75$
θ'....	$11^{\circ},07$	$9^{\circ},80$
$\Delta\theta'$...	$1^{\circ},5498$	$1^{\circ},6791$
A....	$149^{gr},576$	$149^{gr},73$
C.....	0,05742	0,05865

Moyenne...... 0,05803

Le produit de la chaleur spécifique 0,05803 par l'équivalent 652,1 est 37,84.

IRIDIUM.

J'ai fait, à plusieurs reprises, des déterminations de la chaleur spécifique de l'iridium, sur les échantillons que j'ai réussi à me procurer. En 1839 j'ai opéré sur un gros morceau d'iridium agrégé, qui m'avait été prêté par M. de Meyendorff. J'avais trouvé (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 53) pour la chaleur spécifique 0,03683; ce nombre, multiplié par l'équivalent 1233,2, donne 45,43. En 1855 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 263) M. Chapuis m'a prêté une autre masse d'iridium qui formait la moitié d'un disque, fortement agrégé par la percussion; je trouvai sur cet échantillon la chaleur spécifique 0,0363, qui diffère très-peu de celle de l'échantillon que M. de Meyendorff avait mis à ma dispo-

sition. Néanmoins, comme le produit 45 de la chaleur spécifique par le poids atomique est très-élevé, j'ai toujours pensé que le métal était impur, et j'ai cherché des occasions pour faire de nouvelles déterminations. En 1857 M. Chapuis m'a offert un nouvel échantillon d'iridium, également agrégé par la percussion, et qu'il regardait comme plus pur que celui de 1855; cet échantillon m'a donné les résultats suivants :

M.	$300^{gr},55$	$300^{gr},55$
p......	$1^{gr},5048$	$1^{gr},5048$
T......	$97^{o},63$	$97^{o},50$
θ'......	$20^{o},71$	$21^{o},34$
$\Delta\theta'$.....	$2^{o},3284$	$2^{o},2923$
A.....	$466^{gr},69$	$466^{gr},69$
C......	0,04200	0,04173

Moyenne........ 0,04186

Cette chaleur spécifique est encore plus forte que celle que j'avais trouvée sur les précédents échantillons, et le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est 51,62. Cette expérience prouve, à l'évidence, que l'iridium est toujours altéré par des proportions notables de l'un ou de plusieurs des métaux, à faibles équivalents, qui accompagnent le platine, savoir le palladium, le rhodium et le ruthénium. Le palladium peut difficilement s'y trouver, parce qu'il est si facilement attaqué par l'eau régale, qu'il doit passer dans les premières liqueurs.

Enfin, M. Debray m'a proposé, récemment, de l'iridium fondu; il le regardait comme absolument débarrassé de platine, d'osmium et de rhodium; il ne redoutait que la présence d'un peu de ruthénium. Cet échantillon, qu'il a remis à M. Jacobi, alors à Paris, pour la Monnaie de Saint-Pétersbourg, formait un seul cylindre dont les bases étaient presque planes. La fusion, si elle n'avait pas amené une liquidité parfaite, avait produit une agglomération

très-complète. Le culot d'iridium était maintenu dans l'appareil avec un simple fil de soie.

M.	$262^{gr},78$	$262^{gr},78$
T.	$98^{o},47$	$99^{o},27$
θ'.	$17^{o},61$	$17,18$
$\Delta\theta'$. . . .	$1^{o},7437$	$1^{o},8001$
A.	$395^{gr},58$	$395^{gr},58$
C.	0,03246	0,03273

Moyenne. 0,03259

Cette chaleur spécifique est beaucoup plus faible que celle que j'avais trouvée sur les autres échantillons; si on la multiplie par le poids atomique 1233,2, on trouve le produit 40,19 qui est entre les limites que j'ai reconnues pour les corps simples. Toutefois, je pense que la chaleur spécifique de l'iridium parfaitement pur est au-dessous de 0,0325, et que l'iridium fondu de M. Debray renfermait encore un peu de ruthénium, qui en a augmenté sensiblement la capacité calorifique.

MANGANÈSE.

J'ai déterminé anciennement (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 57) la chaleur spécifique d'un manganèse carburé, qui avait été obtenu en chauffant du carbonate de manganèse dans un creuset brasqué à un violent feu de forge. Le métal était très-dur, cassant; il renfermait plus de carbone et de silicium que la fonte de fer. Aussi trouva-t-on pour sa chaleur spécifique une valeur beaucoup plus grande que celle qui appartient au manganèse pur.

Depuis cette époque, j'ai eu occassion d'analyser quelques autres échantillons de manganèse, mais aucun d'eux n'offrait le métal pur. M. Rousseau m'a prêté un culot de manganèse qui avait été obtenu par réduction du per-

oxyde naturel au creuset brasqué. Le métal était très-cassant et à texture cristalline; il renfermait beaucoup de carbone et de silicium. Je n'ai fait qu'une seule détermination de sa chaleur spécifique :

M..........	$130^{gr},15$
p..........	$2^{gr},027$
T..........	$97^{o},50$
θ'..........	$19^{o},98$
$\Delta\theta'$..........	$3^{o},2159$
A..........	466,69
C..........	0,1332

Le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique 344,7 est 45,91, nombre beaucoup trop fort.

M. Dumas m'a prêté un autre échantillon de manganèse qui avait été préparé par M. Brunner par le nouveau procédé que cet habile chimiste a décrit (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLIV, p. 630). Le métal formait deux petits culots s'aplatissant sous le marteau et prenant un beau poli par la lime. J'y ai reconnu néanmoins la présence d'un peu de silicium.

M..........	$54^{gr},980$	$54^{gr},980$
p..........	$0^{gr},0515$	$0^{gr},0515$
T..........	$97^{o},40$	$96^{o},91$
θ'..........	$13^{o},10$	$14^{o},25$
$\Delta\theta'$..........	$1^{o},2082$	$1^{o},2043$
A..........	$466^{gr},69$	$466^{gr},69$
C..........	0,1207	0,1227
Moyenne..........	0,1217	

Le produit de la chaleur spécifique 0,1217 par le poids atomique 325,0 est 39,55, qui est compris entre les limites que j'ai indiquées.

On peut conclure de là que le manganèse pur est aussi ductile que le fer, et que sa chaleur spécifique doit être 0,114 environ.

NICKEL.

Dans mon premier Mémoire sur la chaleur spécifique des corps simples (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXIII, p. 43), j'ai donné la capacité calorifique d'un nickel qui avait été préparé en calcinant, à un violent feu de forge, de l'oxalate de nickel contenu dans un creuset de porcelaine bien fermé, renfermé lui-même dans un creuset de terre brasqué. Cette capacité calorifique est de 0,10863; si on la multiplie par le poids atomique 350,0 que M. Dumas a déduit de ses dernières recherches, on trouve le produit 38,02 qui s'accorde bien avec la loi des chaleurs spécifiques des corps simples. Cela démontre l'exactitude des formules que l'on donne aux composés du nickel.

Depuis lors, j'ai eu occasion de déterminer la chaleur spécifique sur quelques échantillons de nickel qui avaient été préparés par des méthodes différentes. M. Rousseau m'a prêté du nickel obtenu en calcinant, à un violent feu de forge, un mélange d'oxyde de nickel et de sel ammoniac renfermé dans un creuset de terre. Le métal formait deux culots facilement attaquables par la lime, et qu'on aplatissait à coups de marteau. Ce nickel m'a donné les résultats suivants :

M........	311gr,00	311gr,00
T.........	96°,77	97°,88
θ'........	14°,87	18°,81
Δθ'.......	6°,2413	6°,1315
A.........	434gr,98	434gr,98
C.........	0,10659	0,10845

Moyenne........ 0,10752

Le produit de la chaleur spécifique 0,10752 par le poids atomique 350,0 est 37,62.

Le second échantillon m'a été prêté par M. Dumas, qui avait grande confiance dans sa pureté.

Il était sous forme de trois boules presque sphériques : on le limait facilement.

M...	229gr,88	229gr,88	229gr,88	229gr,88	229gr,88
p...	1gr,5015	1gr,5015	1gr,5015	1gr,5015	1gr,5015
T...	97°,55	97°,85	97°,45	97°,20	97°,45
θ'...	11°,32	14°,54	10°,53	10°,69	11°,12
Δθ'..	5°,4547	5°,3615	5°,5610	5°,5210	5°,5287
A...	422gr,30	422,30	422,30	422,30	422,30
C...	0,10970	0,11169	0,11100	0,11071	0,11112

Moyenne......... 0,1108

Le produit de cette chaleur spécifique par le poids atomique est 38,78, nombre sensiblement plus fort que celui que nous avons trouvé pour les autres échantillons de nickel.

COBALT.

Dans mon premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXIII, p. 44), j'ai trouvé 0,10701 pour la chaleur spécifique du cobalt. Le métal avait été préparé en chauffant, dans un violent feu de forge, de l'oxalate de cobalt tassé dans un creuset de porcelaine qui était, lui-même, renfermé dans un creuset brasqué. J'ai examiné, récemment, deux culots du même métal, lequel avait été préparé par M. Rousseau en calcinant au feu de forge un mélange d'oxyde de cobalt et de sel ammoniac. Ce métal était malléable ; la lime l'attaquait facilement.

M......	113gr,905	113gr,905
p.......	1gr,5015	1gr,5015
T.......	97°,55	97°,09
θ'.......	12°,27	12°,43
Δθ'......	2°,5535	2°,5260
A	434gr,98	434gr,98
C.......	0,10113	0,10075

Moyenne.... 0,10094

Cette chaleur spécifique est beaucoup plus faible que celle que j'avais trouvée pour le métal préparé par l'oxalate, et le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique 350,0 est 35,33. Je pense que ce cobalt renfermait quelque corps étranger.

M. Dumas a mis à ma disposition une autre quantité de cobalt qu'il regardait comme pur.

Une portion de ce métal était sous forme de petits lingots; le reste formait trois boules presque sphériques. Ce métal était assez malléable pour se laisser aplatir à froid sous le marteau, et la lime l'entamait facilement; mais les petits lingots serrés dans un étau se cassaient quand on les frappait transversalement avec un marteau.

Le métal en boules a donné les résultats suivants :

M.....	225gr,17	225gr,17	225gr,17	225gr,17
p......	1gr,5015	1gr,5015	1gr,5015	1gr,5015
T......	97°,90	97°,90	97°,35	97°,45
θ'.....	8°,39	9°,57	10°,56	10°,44
$\Delta\theta'$....	5°,3267	5°,3034	5°,2338	5°,2920
A.....	422gr,30	422gr,30	422gr,30	422gr,30
C......	0,10494	0,10593	0,10653	0,10740

Moyenne.... 0,10620

Le produit par le poids atomique 350,0 est 37,17.

Le cobalt en lingots a donné :

M......	164gr,65	164gr,65
p.......	1gr,5015	1gr,5015
T......	97°,55	97°,45
θ'.......	8°,14	8°,68
$\Delta\theta'$....	4°,0732	4°,0127
A.......	422gr,30	422gr,30
C......	0,10772	0,10682

Moyenne.... 0,10727

Cette chaleur spécifique diffère à peine de celle que nous avons trouvée pour le cobalt en boules.

En résumé, voici les nombres que j'ai obtenus, successivement, pour les chaleurs spécifiques du cobalt et du nickel, en excluant quelques nombres qui se rapportent à des métaux évidemment impurs :

	Cobalt.	Nickel.
En 1843....	0,1070	0,1086
1859....	0,1062	0,1075
1859....	0,1073	0,1108

La chaleur spécifique du cobalt se montre donc constamment un peu plus faible que celle du nickel; on pourrait en déduire que le poids atomique du cobalt doit être supérieur à celui du nickel. Les expériences récentes de M. Dumas ont donné pour les deux métaux des poids atomiques identiques. M. Schneider (*Annales de Poggendorff*, t. CVII, p. 620), qui a fait de nouvelles déterminations depuis, donne au cobalt un poids atomique plus élevé. Mes déterminations sur les chaleurs spécifiques sont favorables à cette dernière conclusion; mais il s'agit ici de si petites différences, qu'il est impossible de décider la question par la détermination des chaleurs spécifiques, à moins que l'on ne puisse expérimenter sur des métaux dont la pureté absolue est certaine.

TUNGSTÈNE.

La chaleur spécifique du tungstène a été donnée dans mon premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 48). Le métal avait été obtenu en calcinant, au feu de forge, dans un creuset brasqué, de l'oxyde de tungstène préalablement réduit dans un courant de gaz hydrogène. Mais on pouvait craindre que le métal n'eût absorbé ainsi du carbone et du silicium. Je lui ai trouvé, en effet, une chaleur spécifique de 0,03636, la-

quelle, multipliée par le poids atomique 1150,0, que l'on admet aujourd'hui pour le tungstène, donne 41,81, nombre sensiblement trop fort pour la loi des chaleurs spécifiques.

M. Rousseau a mis à ma disposition une grande quantité de tungstène. Il avait préparé ce métal en réduisant par l'hydrogène de l'acide tungstique à une température très-élevée et longtemps soutenue. Ce tungstène est cristallin, mais pulvérulent. Pour déterminer sa chaleur spécifique, il a fallu le tasser dans un vase annulaire en laiton pesant 35gr,60 et équivalant, en capacité calorifique, à 3gr,3428 d'eau. Voici les éléments des deux expériences qui ont été faites sur cette matière :

M.....	420gr,80	425gr,05
p......	3gr,3428	3gr,3428
T.....	98°,15	98°,16
θ'......	12°,32	12°,09
$\Delta\theta'$......	3°,5512	3°,5625
A......	422gr,30	422gr,30
C.......	0,03358	0,03326

Moyenne.... 0,03342

Cette chaleur spécifique, multipliée par 1150,0 qui est le poids atomique du tungstène d'après les dernières expériences de M. Dumas, donne le produit 38,43 qui rentre parfaitement dans les limites entre lesquelles se trouvent les corps simples, d'une pureté notoire, et que j'ai examinés jusqu'ici.

SILICIUM.

Les chimistes sont encore aujourd'hui très-incertains sur la formule qu'il convient de donner à l'aide silicique, et, par suite, sur le véritable équivalent du silicium. Le plus grand nombre écrivent encore la formule de la silice SiO^3, l'équivalent du silicium est alors 266,7; d'autres écrivent cette formule SiO^2, ce qui met l'équivalent du

silicium à 177,8; enfin, on a proposé pour la silice la formule SiO, et l'équivalent du silicium devient alors 88,9.

On n'a réussi, jusqu'ici, à faire entrer le silicium que dans un très-petit nombre de composés définis, et les analogies chimiques et cristallographiques que l'on a cru reconnaître entre ces composés et d'autres composés semblables dont les formules sont définitivement établies, sont loin d'être certaines. On conçoit d'après cela l'intérêt qu'il y aurait à connaître la chaleur spécifique du silicium, et je n'ai négligé aucune des occasions qui se sont présentées à moi, dans ces dernières années, pour chercher à la déterminer.

J'ai opéré sur deux variétés de silicium : le silicium cristallisé préparé par le procédé décrit par M. H. Sainte-Claire Deville, et le même silicium fondu à très-haute température.

Premier échantillon de silicium cristallisé prêté par M. Sainte-Claire Deville; il est en petits cristaux très-brillants, dont on a séparé autant que possible la partie non cristalline.

M...	$44^{gr},11$	$41^{gr},06$	$38^{gr},74$
p....	$2^{gr},027$	$2^{gr},027$	$2^{gr},027$
T....	$97^{\circ},83$	$97^{\circ},70$	$97^{\circ},83$
θ'....	$21^{\circ},02$	$19^{\circ},34$	$19^{\circ},31$
$\Delta\theta'$...	$1^{\circ},5356$	$1^{\circ},5032$	$1^{\circ},4359$
A....	$466^{gr},69$	$466^{gr},69$	$466^{gr},69$
C....	0,1655	0,1686	0,1679

Moyenne..... 0,1673

Second échantillon de silicium cristallisé, prêté par M. Rousseau. Il a été préparé par le procédé de M. Sainte-Claire Deville, et on a choisi sur une masse assez considérable les cristaux les plus nets et les plus brillants.

M.......	$33^{gr},38$	$34^{gr},08$
p.......	$2^{gr},027$	$2^{gr},027$
T.......	$97^{o},50$	$97^{o},50$
θ'.......	$14^{o},95$	$15^{o},65$
$\Delta\theta'$.......	$1^{o},4991$	$1^{o},5161$
A.......	$434^{gr},58$	$434^{gr},58$
C.......	0,1757	0,1767

Moyenne..... 0,1762

Troisième échantillon de silicium cristallisé provenant d'une autre préparation faite par M. Rousseau, en suivant le même procédé.

M...	$44^{gr},53$	$42^{gr},515$	$43^{gr},815$
p....	$2^{gr},027$	$2^{gr},027$	$2^{gr},027$
T....	$99^{o},67$	$99^{o},77$	$99^{o},82$
θ'...	$12^{o},85$	$13^{o},70$	$11^{o},37$
$\Delta\theta'$..	$1^{o},9714$	$1^{o},9275$	$2^{o},0017$
A...	$422^{gr},96$	$422^{gr},96$	$422^{gr},96$
C....	0,1712	0,1751	0,1722

Moyenne..... 0,1742

Enfin, dernièrement, M. le capitaine Caron m'a prêté une grande quantité de silicium cristallisé, remarquable par son éclat et par la netteté des cristaux. Je donne, dans une Note au bas de cette page, le procédé de préparation tel qu'il est décrit par M. Caron (1).

(1) Pour préparer le silicium cristallisé pur, on fait un mélange de :

Fluosilicate de potasse desséché.........	300
Zinc en grenailles....................	400
Sodium en petits morceaux........	80

Ces proportions ne sont pas strictement nécessaires, néanmoins elles semblent donner le meilleur rendement en silicium.

Le mélange ainsi fait est projeté dans un creuset bien rouge, y compris son couvercle. La réaction est vive; on est cependant quelquefois obligé, lorsque le couvercle n'est pas assez chaud, de tasser le mélange avec un

M.	87gr,62	90,12	93,07
p.	1gr,6648	1,6648	1,6648
T.	99°,40	99,81	99,20
θ'.	22°,24	21,06	19,95
Δθ'.	2°,8663	3,0303	3,1135
A.	464,48	464,48	464,48
C.	0,17811	0,17986	0,17818

Moyenne. 0,1787

Ainsi j'ai obtenu pour la chaleur spécifique du silicium cristallisé :

Premier échantillon.	0,1673
Second échantillon.	0,1762
Troisième échantillon.	0,1742
Quatrième échantillon. . . .	0,1787
Moyenne. . . .	0,1774

Silicium fondu.

M. H. Sainte-Claire Deville m'a prêté un échantillon de silicium qui avait été fondu à un violent feu de forge. Il

tuyau de pipe. Aussitôt que le tout est bien liquide, on enlève le creuset et on le laisse refroidir naturellement. Il est indispensable que l'opération soit faite rapidement, sans quoi on est exposé à voir le creuset se percer et à perdre ainsi une partie du zinc et du silicium.

Le creuset refroidi est cassé, on en extrait le culot de zinc qui est bien rassemblé si l'opération a été faite convenablement; le silicium cristallisé s'y trouve presque entièrement réuni à la partie supérieure. On enlève toutes les parcelles de creuset et de scories qui seraient restées adhérentes au culot, et on le fond dans un creuset à la température la plus basse possible, de manière à rendre seulement le zinc liquide et à laisser le silicium solide. On coule le zinc en grenailles qui peuvent servir pour une autre opération; il reste alors dans le creuset des cristaux de silicium entourés d'un peu de zinc. Ce résidu est traité par l'acide chlorhydrique concentré qui enlève le zinc et le fer, et laisse le silicium cristallisé contenant encore un peu de plomb (si le zinc n'était pas bien pur) et toujours un peu de protoxyde de silicium. On enlève le plomb en faisant bouillir les cristaux dans l'acide nitrique concentré, on lave bien, et en employant alors l'acide fluor-

formait un seul lingot, dont toutes les parties étaient fortement soudées. On y remarquait cependant quelques cavités dont l'une était remplie d'une matière vitreuse, très-différente du reste de la masse, mais qu'il m'a été impossible de détacher.

M. .	$28^{gr},228$	$28^{gr},228$	$28^{gr},228$
p....	$2^{gr},027$	$2^{gr},027$	$2^{gr},027$
T....	$97^{o},63$	$97^{o},63$	$97^{o},50$
θ'....	$20^{o},63$	$20^{o},68$	$21^{o},26$
$\Delta\theta'$...	$1^{o},0647$	$1^{o},0479$	$1^{o},0555$
A....	$466^{gr},69$	$466^{gr},69$	$466^{gr},69$
C....	0,1568	0,1533	0,1571

Moyenne..... 0,1557

Un second échantillon de silicium fondu m'a été prêté par M. Caron ; il formait un seul culot, en apparence bien homogène, avec une facette polie qui formait un miroir parfait.

M..........	$11^{gr},620$	11,620
T..........	$99^{o},42$	99,52
θ'..........	$10^{o},53$	12,27
$\Delta\theta'$.........	$1^{o},4382$	1,4436
A..........	112,40	112,40
C..........	0,1611	0,1648

Moyenne..... 0,1630

hydrique, on se débarrasse du protoxyde de silicium ainsi que des parcelles de creuset qui pourraient encore s'y trouver. On lave et on sèche dans une capsule. Tel est le moyen d'obtenir le silicium cristallisé pur.

Lorsqu'on veut fondre ce silicium, il suffit de le mélanger avec un peu de fluosilicate de potasse, et de le placer dans un double creuset, après l'avoir recouvert d'une bonne couche de verre blanc grossièrement pilé. On chauffe à une température prolongée quelque temps et suffisante pour fondre la fonte, on retire le creuset du feu, et lorsqu'il n'est presque plus rouge, on le plonge dans l'eau froide afin de rendre le verre plus friable. On casse alors le creuset avec beaucoup de précautions, et l'on trouve un culot de silicium entouré de verre qu'il est facile d'enlever soit à l'aide d'un marteau, soit en se servant d'une pointe d'acier trempé. Pour nettoyer plus complétement

M. Caron m'a prêté, récemment, une masse plus considérable de silicium fondu en plusieurs culots, et sur lequel on ne reconnaissait la présence d'aucune matière étrangère. J'ai obtenu

M..........	81gr,67	81,67
p..........	1gr,3287	1,3287
T..........	99°,61	99,55
θ'..........	22°,29	20,99
$\Delta\theta'$..........	2°,6069	2,6257
A..........	464,48	464,48
C..........	0,1755	0,1738

Moyenne..... 0,1747

M. Caron a bien voulu, à ma prière, refondre ce silicium en un seul culot. J'ai obtenu alors les résultats suivants :

M..........	78gr,700	78,700
T..........	99°,49	99,49
θ'..........	22°,01	22,70
$\Delta\theta'$..........	2°,2739	2,2986
A..........	464,48	464,48
C..........	0,1732	0,1767

Moyenne..... 0,1750

Les expériences faites sur le silicium fondu de M. Caron sont évidemment celles qui doivent inspirer le plus de confiance, parce qu'elles ont eu lieu sur une quantité suffisante de matière. On en conclut que la chaleur spécifique du silicium fondu est 0,1750, c'est-à-dire sensiblement la même que celle du silicium cristallisé (p. 27).

---

ce culot, il est indispensable de le faire bouillir longtemps avec de l'acide fluorhydrique concentré; on est alors certain de se débarrasser des portions de laitier qu'on n'a pu enlever, à moins cependant qu'il ne s'en trouve dans l'intérieur du culot.

Le silicium fondu ou cristallisé est attaquable par l'acide nitrofluorique, c'est le seul acide qui le dissolve.

La chaleur spécifique moyenne 0,176 multipliée

par le poids atomique	266,7	donne le produit	46,92
»	177,8	»	31,29
»	88,9	»	15,64

Aucun de ces produits ne se trouve compris dans les limites de variation que nous avons observées pour les autres corps simples. Il faut donc admettre, ou bien que l'acide silicique n'a aucune des formules entre lesquelles les chimistes ont hésité jusqu'ici, ou que le silicium cristallisé n'est pas un corps simple, mais bien un composé renfermant un autre élément qui a échappé à la sagacité des expérimentateurs, ou enfin que le silicium fait une exception à la loi des chaleurs spécifiques des corps simples. Il est difficile d'admettre que cette anomalie puisse provenir d'une erreur numérique sur l'équivalent du silicium, car cet équivalent a été déterminé par la synthèse de l'acide silicique, et par l'analyse du chlorure de silicium.

Pour que le silicium rentrât dans la loi des chaleurs spécifiques des corps simples, avec la valeur que nous venons de trouver pour sa capacité calorifique, il faudrait écrire la formule de l'acide silicique Si^2O^5; elle serait alors semblable à celle des acides azotique, phosphorique et arsénique. Le poids atomique du silicium serait 222,3 et le produit de ce poids atomique par la chaleur spécifique deviendrait 39,12, qui s'accorde avec le produit analogue que donnent tous les autres corps simples.

Si l'on n'est guidé que par des analogies apparentes, il n'est pas difficile de trouver des ressemblances du silicium avec le phosphore et avec l'arsenic. Ainsi :

L'acide silicique étant un acide polybasique pouvant former, comme les acides phosphorique et arsénique, trois genres de sels, des sels monobasiques, bibasiques et tribasiques, il sera plus facile d'expliquer l'existence de ce grand nombre de silicates, à bases multiples, que la nature nous

offre bien définis et en beaux cristaux. On comprendra aisément l'existence des hydrosilicates naturels, etc., etc.

L'acide silicique forme avec l'alcool et l'esprit-de-bois trois éthers siliciques, comme l'acide phosphorique; tandis que les acides monobasiques ne forment qu'un seul éther composé.

M. Wöhler a fait connaître récemment un hydrogène silicé, spontanément inflammable à l'air et présentant la plus grande analogie avec l'hydrogène phosphoré.

Le protoxyde de silicium, découvert par le même chimiste, correspondrait à l'acide phosphoreux; le chlorure de silicium au chlorure phosphorique, etc., etc.

Mais il est difficile de rattacher à la formule Si^2O^5, donnée à l'acide silicique, les résultats numériques que l'analyse assigne à plusieurs composés du silicium. Je me bornerai pour le moment à appeler l'attention des chimistes et des minéralogistes sur ce sujet. D'ailleurs il est possible que le silicium présente, dans ses capacités calorifiques, des anomalies semblables à celles que j'ai reconnues pour le carbone dans ses divers états. La chaleur spécifique du silicium cristallisé, ou fondu, ne serait pas celle qui appartient au silicium dans ses composés.

BORE.

Le poids atomique du bore présente autant d'incertitude que celui du silicium; et les chimistes ne peuvent encore donner aucune raison certaine pour fixer la formule de l'acide borique. On adopte, généralement, pour l'acide borique la formule BoO^3, et l'on regarde le borax comme le borate neutre de soude. Dans l'espoir d'élucider cette question, je devais attacher un grand intérêt à déterminer la chaleur spécifique du bore, et j'ai fait, successivement, des expériences sur tous les échantillons que j'ai pu me procurer.

M. H. Sainte-Claire Deville distingue trois variétés de bore :

1° Le bore amorphe;

2° Le bore graphitoïde;

3° Le bore cristallisé.

J'ai opéré sur ces trois variétés : je vais indiquer les résultats qu'elles m'ont donnés.

1° *Bore amorphe.*

Le bore amorphe avait été préparé dans le laboratoire de M. Deville. Je l'ai lavé, à plusieurs reprises, avec de l'eau distillée, puis je l'ai séché sous le récipient de la machine pneumatique. Pour déterminer, avec quelque précision, la chaleur spécifique de cette matière pulvérulente, je l'ai agrégée sous forme de disques cylindriques, en la comprimant à coups de marteau dans un mortier de lapidaire. Ces disques ont été abandonnés, pendant six jours, dans le vide et au-dessus d'un récipient contenant de l'acide sulfurique concentré. Les disques ont été placés dans une corbeille en fil de laiton. Pour éviter que le bore n'absorbât de l'oxygène si on le portait à la température élevée de l'étuve, on a opéré par la méthode inverse, c'est-à-dire en refroidissant le bore dans l'appareil que j'ai décrit, p. 8.

Plusieurs expériences faites de cette manière ont donné des résultats très-discordants. La raison en est que le bore amorphe absorbe et condense, à une basse température, une grande quantité d'air, laquelle se dégage ensuite, et souvent avec une vive effervescence, au moment où la corbeille plonge dans l'eau du calorimètre. Pour éviter cette cause d'erreur, il eût été nécessaire de tasser le bore amorphe dans un cylindre de laiton, que l'on aurait ensuite fermé hermétiquement. J'ai tenté, en effet, de faire ainsi l'expérience; mais le bore, dans cet état de division extrême, est tellement peu conducteur de la chaleur, que l'eau du calori-

mètre ne prend sa température maximum que longtemps après l'immersion, et cela rend les déterminations très-incertaines.

Je me suis décidé alors à chauffer le bore dans l'étuve à vapeur d'eau. Le bore pulvérulent a été tassé fortement dans un vase annulaire en laiton très-mince, que l'on fermait avec un disque annulaire en plomb pour préserver presque complétement la matière du contact de l'air. Le vase de laiton était suspendu dans l'étuve de la *fig.* 1, le réservoir du thermomètre occupant le vide central du vase. J'ai reconnu bientôt que le thermomètre montait beaucoup plus vite que quand le vase renferme une autre matière; au bout de quelque temps il dépassait même la température de 100°. J'ai cru d'abord que cela tenait à ce que le bore amorphe subissait, à 100°, l'une de ces modifications isomériques que M. Deville a signalées; mais j'ai reconnu ensuite que cette surélévation de température provenait simplement de ce que le bore amorphe absorbe vivement l'oxygène à une température voisine de 100°, et se transforme en acide borique. On le reconnut facilement en délayant dans l'eau du calorimètre le bore qui remplissait la corbeille qu'on venait d'y plonger. Cette eau, filtrée, donna, par évaporation, une quantité notable d'acide borique, qui provenait certainement d'une oxydation que le bore avait subie dans l'étuve, malgré les précautions qu'on avait prises pour l'isoler de l'air ambiant; car le bore avait été lavé à l'eau distillée, puis séché dans le vide sur l'acide sulfurique, avant d'être comprimé dans le vase annulaire.

Cette seconde manière d'opérer présente donc encore une grave cause d'erreur, et on ne peut pas avoir confiance dans ses résultats. Quoi qu'il en soit, je transcris les éléments de trois expériences qui ont été faites ainsi :

	I.	II.	III.
M........	20^{gr},14	19,22	18,88
p.........	1^{gr},1451	1,1451	1,1451
T.........	104°,10	99,70	101,55
θ'........	10°,41	14,19	15,14
$\Delta\theta'$.......	2°,0771	1,5934	1°,6315
A.........	422^{gr},30	422,30	422,30

Dans chacune de ces expériences on a déterminé la quantité d'acide borique qui s'était formée : dans l'expérience I, on a trouvé

0^{gr},56 d'acide borique;

de sorte que, au moment de l'immersion, le vase en laiton contenait :

19^{gr},95 de bore,
0,56 d'acide borique.

On a trouvé, de même, que dans l'expérience II il y avait, au moment de l'immersion,

Bore..............	19^{gr},10
Acide borique.......	0,35

enfin, dans l'expérience III,

Bore..............	18^{gr},72
Acide borique.......	0,49

La chaleur spécifique de l'acide borique anhydre est 0,2374 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. 148). S'il ne survenait pas d'autres causes de dégagement ou d'absorption de chaleur, on pourrait calculer la perturbation produite par la présence de l'acide borique. Mais l'acide borique se forme, probablement, à l'état anhydre dans l'étuve; dans l'eau du calorimètre il se transforme en acide hydraté, lequel se dissout, plus ou moins com-

plétement, dans cette eau pendant le temps qui s'écoule entre l'immersion et l'observation de la température stationnaire. Ce sont de nouvelles causes d'incertitude, dont je ne pouvais pas tenir compte.

En faisant uniquement la correction due à ce qu'une partie du bore est remplacée par de l'acide borique, on trouve pour la chaleur spécifique du bore amorphe :

I.........	0,4053
II........	0,3483
III........	0,3598

Ces valeurs s'accordent très-peu entre elles, et je pense qu'on ne peut même pas les regarder comme des valeurs approchées.

J'ai cherché ensuite à étudier le bore amorphe dans la modification isomérique qu'il subit, d'après M. Deville, quand on le chauffe à 200° dans un bain d'huile au milieu d'un courant de gaz hydrogène. J'ai introduit, dans un ballon de verre, des disques de bore amorphe que j'avais obtenus par percussion. Le ballon ayant été disposé dans un bain d'huile, on y a fait passer un courant de gaz hydrogène; on a élevé ensuite graduellement la température du bain d'huile jusqu'à 200°, où on l'a maintenue pendant une demi-heure environ. Je n'ai constaté dans cette expérience ni incandescence, ni aucun phénomène visible de modification moléculaire. Le bain d'huile ayant été ôté, on a continué le courant d'hydrogène dans le ballon pendant deux heures. La matière n'avait nullement changé d'aspect; mais lorsque je fis sortir les disques du ballon pour les faire tomber dans une capsule de porcelaine, les disques prirent feu, les uns après les autres, et brûlèrent avec une vive incandescence. Un entonnoir, que je plaçai immédiatement au-dessus du bore en ignition, se recouvrit d'abondantes gouttelettes d'eau.

Il faut conclure de là que le bore amorphe, en se refroidissant dans le gaz hydrogène, avait condensé dans ses pores une grande quantité de ce gaz. Le gaz prenait feu au contact de l'air, absolument comme cela arrive quand on projette le gaz hydrogène sur de la mousse de platine.

Bore graphitoïde.

Ce bore a été préparé par M. Debray, en suivant exactement le procédé décrit par M. Deville. Il est en petites paillettes brillantes, qui ressemblent beaucoup à celles de la plombagine :

M.......	$13^{gr},86$	13,87	13,56
p.......	6,593	6,593	6,593
T.......	$99^{o},32$	99,72	99,27
θ'.......	$16^{o},64$	18,09	17,41
$\Delta\theta'$.......	$1^{o},9117$	$1^{o},8814$	$1^{o},9272$
A.......	$422^{gr},96$	422,96	422,96
C.......	0,2299	0,2275	0,2481

Moyenne......... 0,2352

Les résultats donnés par ces expériences diffèrent notablement entre eux; cela tient à ce que, pour maintenir ce bore pulvérulent dans la corbeille en fil de laiton, il a fallu couvrir les parois intérieures de cette corbeille de lames de plomb, et, pour que la corbeille s'enfonçât vivement dans l'eau du calorimètre, on était obligé de la charger d'un disque assez lourd de plomb. La valeur calorimétrique de p se trouve ainsi deux fois plus grande que celle de M, et cette dernière, qui est l'inconnue, supporte nécessairement la somme des erreurs de chaque expérience.

Bore cristallisé.

On obtient le bore cristallisé, d'après M. Sainte-Claire

Deville, en chauffant de l'aluminium dans un tube de porcelaine au milieu d'un courant de gaz chlorure de bore.

J'ai opéré sur trois échantillons préparés par ce procédé.

Le premier échantillon m'a été prêté par M. Deville; la quantité en était peu considérable, et il a fallu prendre des précautions spéciales pour obtenir des résultats précis. Voici les éléments des trois expériences que j'ai faites :

M.......	$7^{gr},330$	7,280	7,202
p........	$0^{gr},2826$	0,2413	0,2413
T........	$97°,60$	$97°,73$	97,67
θ'.......	$10°,52$	9,35	10,26
$\Delta\theta'$......	$1°,4436$	1,3750	1,3350
A......	$134^{gr},566$	134,846	141,076
C........	0,2657	0,2552	0,2657

Moyenne......... 0,2622

Deuxième échantillon, préparé par M. Rousseau. On l'a traité par l'acide fluorhydrique, néanmoins M. Rousseau craignait que la matière ne renfermât encore un peu d'aluminium.

M......	$11^{gr},38$	11,18
p.......	$1^{gr},332$	1,332
T.......	98,25	97,95
θ'.......	$13°,54$	10,32
$\Delta\theta'$.....	$0°,7878$	0,7928
A.......	$422^{gr},30$	422,30
C.......	0,2280	0,2226

Moyenne......... 0,2253

La chaleur spécifique de l'échantillon n° 2 est notablement plus faible que celle de l'échantillon n° 1, et cela démontre suffisamment qu'en suivant le même procédé on peut obtenir des produits de nature très-différente.

Enfin le troisième échantillon a été préparé par M. De-

bray dans le laboratoire de M. Deville et par le même procédé. Il se compose de paillettes cristallines, très-brillantes, mais dont quelques-unes sont collées à une matière amorphe, dont il est difficile de les séparer.

M......	$21^{gr},00$	16,690
p.......	$1^{gr},513$	3,3472
T.......	$99^{\circ},92$	99,52
θ'......	$10^{\circ},82$	16,85
$\Delta\theta'$......	$1^{\circ},4615$	1,5938
A......	$422^{gr},96$	395,58
C.......	0,2584	0,2564

Moyenne........ 0,2574

Cette valeur diffère peu de celle que j'ai trouvée sur le premier échantillon.

En résumé, je n'ai un peu de confiance que dans les résultats donnés par le bore cristallisé, et j'admettrai que sa chaleur spécifique est 0,250, qui est environ la moyenne des nombres fournis par les trois échantillons. Si l'on écrit la formule de l'acide borique

$$BoO^3,$$

l'équivalent du bore devient 136,1, et le produit de la chaleur spécifique 0,250 par l'équivalent est 34,1. Ainsi, d'après la chaleur spécifique du bore cristallisé, la formule la plus probable de l'acide borique est

$$BoO^3.$$

Mais il serait imprudent d'en déduire cette conséquence, car le bore cristallisé pourrait bien contenir un autre corps simple qui modifierait notablement sa chaleur spécifique.

NOTE SUR UN THERMOMÈTRE A GAZ, EMPLOYÉ COMME PYROMÈTRE POUR LA MESURE DES HAUTES TEMPÉRATURES;

Par M. V. REGNAULT.

Les pyromètres qu'on a proposés, successivement, pour mesurer les hautes températures dans les fourneaux industriels, n'ont pas reçu d'applications sérieuses jusqu'ici. Ceux qui sont fondés sur la dilatation ou sur l'accroissement de force élastique de l'air dans un espace hermétiquement fermé constituent des appareils d'une construction difficile et coûteuse; ils ne peuvent être employés que par des observateurs très-exercés aux manipulations délicates de la physique.

Les pyromètres dont les indications sont fondées sur les dilatations apparentes de deux métaux, ou sur celle d'un métal par rapport à une règle d'argile cuite ou de porcelaine supposée inaltérable, ne pourraient être proposés, tout au plus, que comme *pyroscopes*, pour constater si le *même four* est amené sensiblement à la même température dans des opérations successives. Mais il est difficile de graduer ces instruments, et même de les comparer à un instrument normal, afin de pouvoir transformer leurs indications en degrés de notre échelle thermométrique. Enfin, le même instrument subit, sous l'influence de températures élevées, des altérations permanentes qui dérangent son échelle, et empêchent la comparabilité de ses indications.

Le pyromètre de Wedgwood, fondé sur les contractions qu'une même argile subit aux diverses températures, ne peut servir également que comme pyroscope; mais il est encore plus défectueux dans son principe. La contraction qu'une même argile subit, pour une même élévation

de température, dépend du degré de compression qu'on lui a donné à l'état cru, de l'élévation plus ou moins rapide de la température, de l'action plus ou moins prolongée de la chaleur, etc.

J'ai proposé en 1846 (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 267) un appareil, d'un maniement facile, qui permet de déterminer, avec une exactitude très-suffisante, la température qui règne, à un moment donné, dans un endroit quelconque du fourneau. L'appareil se compose d'une espèce de flacon A (*fig.* 5, *Pl. I*) en fonte, en fer forgé, en platine, ou en porcelaine, sphérique ou cylindrique, de $\frac{1}{2}$ à 1 litre de capacité; la tubulure *ab* de ce flacon est bouchée par une plaque rodée *cd* portant une ouverture *o*. On verse dans ce flacon 15 à 20 grammes de mercure pur, on introduit le flacon dans le four chaud, à la place où l'on désire connaître la température. Le mercure entre promptement en ébullition, sa vapeur chasse l'air qui s'échappe par l'orifice *o*; l'excès de la vapeur mercurielle sort par la même issue. Lorsque l'appareil s'est mis en équilibre de température avec le four, on tire la plaque *cd* en avant pour boucher à peu près l'orifice *o*; on retire le flacon et on le fait refroidir rapidement. Il suffit de peser le mercure qui est resté dans le flacon; on le fait sortir en versant de l'eau dans le flacon et agitant. Le mercure peut être pesé directement; s'il était souillé par des impuretés, on le dissoudrait dans un acide et on le doserait à l'état de précipité.

On peut donner aussi au goulot la forme de la *fig.* 6. La tubulure se termine alors par une partie conique évasée, et sur son orifice se place une bille B de même matière que le flacon. Cette bille ne bouche pas hermétiquement, mais elle empêche les courants d'air du fourneau de troubler la vapeur mercurielle dans l'intérieur du flacon.

Soient :

V la capacité en centimètres cubes du flacon à 0°; elle est

donnée par le poids de l'eau qui remplit le flacon;

k le coefficient de dilatation cubique de la matière qui le compose;

H la hauteur du baromètre au moment où l'on retire le flacon du four;

h la différence de pression de l'intérieur du four et de l'atmosphère ambiante. Cette différence est souvent négligeable, mais on peut la déterminer facilement à l'aide d'un manomètre à eau;

H_0 la hauteur $H-h$, réduite à $0°$;

δ la densité *théorique* de la vapeur de mercure par rapport à l'air pris dans les mêmes circonstances de température et de pression, c'est-à-dire la densité de cette vapeur prise à des températures à partir desquelles elle ne change plus; en d'autres termes, à une température supérieure à celle à partir de laquelle la vapeur mercurielle et l'air suivent les mêmes lois de dilatation et de compressibilité. Il est d'ailleurs évident que ce n'est qu'au-dessus de cette température que le pyromètre peut donner des températures exactes;

p le poids de mercure trouvé dans le flacon à la fin de l'expérience;

Le poids de la vapeur mercurielle qui remplit le flacon à la température maximum x est

$$V \cdot \frac{1+kx}{1+\alpha x} \cdot 0,0012932 \,.\, \delta \,.\, \frac{H_0}{760};$$

on a donc

$$V \cdot \frac{1+kx}{1+\alpha x} \,.\, 0,0012932 \,.\, \delta \,.\, \frac{H_0}{760} = p,$$

d'où

$$\frac{1+kx}{1+\alpha x} = \frac{760}{V \,.\, 0,0012932 \,.\, \delta} \cdot \frac{p}{H} = M \,.\, \frac{p}{H};$$

M représente une quantité qui reste constante pour le même flacon.

On déduit de là

$$x = \frac{1 - M\frac{p}{H}}{M\alpha\frac{p}{H} - k};$$

$$\alpha = 0{,}00367.$$

La méthode que je viens de décrire peut servir dans beaucoup de cas, mais elle exige que l'on puisse introduire et faire sortir l'appareil du fourneau, sans qu'il en résulte préjudice pour l'opération qui s'y accomplit. J'ai imaginé un autre appareil qui présente sur le précédent l'avantage de rester toujours en place et de servir, aussi souvent que l'on veut, à mesurer les températures variables d'un même fourneau. Je me proposais de l'employer pour déterminer les températures auxquelles on cuit les émaux et les divers genres de peinture sur porcelaine à la Manufacture impériale de Sèvres.

L'appareil se compose d'un tube AB (*fig.* 7) en fer forgé, dont la longueur est différente suivant l'étendue de l'espace dont on veut déterminer la température moyenne. Son diamètre intérieur varie de 2 à 5 centimètres; il est plus grand quand on donne au tube peu de longueur. Ce tube est fermé, à ses deux extrémités, par des disques en fer vissés et brasés, dont chacun est muni d'un tube capillaire en fer *ab*, *cd*, traversant la paroi EE′ du fourneau. Pour fabriquer ces tubes on étire à la filière un cylindre en fer très-doux et bien recuit, que l'on a préalablement foré suivant son axe d'un trou de 3 à 4 millimètres de diamètre. Chacun des tubes capillaires en fer se termine par un robinet à trois voies R, R′, restant en dehors du fourneau.

A l'aide du robinet R, le gros tube AB peut communiquer, successivement, avec l'une ou l'autre des deux tubulures *e* et *f*. Par le robinet R′, le même tube AB communique avec l'une ou l'autre des tubulures *g*, *h*. La tubulure

métallique *h* est soudée à l'extrémité d'un tube de cuivre C, rempli d'oxyde de cuivre.

Lorsqu'on veut déterminer la température du four, à un moment donné, on commence par mettre les robinets R et R′ dans les positions que représente la *fig.* 7, on fait communiquer, à l'aide d'un caoutchouc, la tubulure *f* avec un appareil qui dégage constamment du gaz hydrogène sec et parfaitement épuré; l'hydrogène chasse l'air du tube AB et le fait sortir par la tubulure *g* qui reste libre. On continue le dégagement d'hydrogène jusqu'à ce que l'air soit complétement chassé; l'oxyde qui pourrait exister sur la paroi intérieure du tube AB sera ramené à l'état métallique.

On tourne alors le robinet R dans la position 2 (*fig.* 8), on détache l'appareil à hydrogène de la tubulure *f*, et on fait communiquer la tubulure *e* avec un appareil qui dégagera, au moment convenable, de l'air sec avec une vitesse que l'on peut régler à volonté. Cet appareil, représenté par la *fig.* 9, se compose d'un flacon tubulé V qui reçoit l'eau d'un réservoir supérieur X, par l'intermédiaire d'un tube de plomb *ab*, muni d'un robinet *r* à l'aide duquel on règle l'écoulement de l'eau. L'air du flacon V traverse un tube *cd*, rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Quand le robinet *r′* est fermé, l'air du flacon V est sous une pression plus grande que celle de l'atmosphère, parce qu'il supporte en outre la pression de la colonne d'eau *ab*.

Ainsi, lorsqu'on veut déterminer la température du four, le tube AB est rempli de gaz hydrogène sous la pression H_0 de l'atmosphère et à la température inconnue x. De plus, le tube en cuivre C, rempli d'oxyde de cuivre, est chauffé au rouge par une rampe de becs à gaz; enfin sa seconde tubulure *i* communique avec un tube en U, rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, et qui a été préalablement pesé. Le robinet R est dans la position 2 (*fig.* 8), et le robinet R′ dans la position 3 (*fig.* 8). On ouvre un instant, et très-peu, le robinet R′ pour chasser l'hydrogène de la

tubulure *ef*; on met ensuite R′ dans la position 1 (*fig.* 8), enfin dans la position 3 (*fig.* 8). On ouvre alors, avec précaution, le robinet r' du vase à air (*fig.* 9); l'air sec pénètre lentement dans le gros tube AB, en chasse l'hydrogène qu'il brûle en partie, force le reste à passer sur l'oxyde de cuivre chaud qui le brûle complétement; l'eau provenant de cette combustion se condense dans le tube à ponce sulfurique S. On continue le courant d'air jusqu'à ce que l'hydrogène et la vapeur d'eau soient complétement expulsés du tube AB. L'oxyde de cuivre réduit se réoxyde dans ce courant d'air.

Soient :

V la capacité à 0° de l'appareil en centimètres cubes;

δ la densité du gaz hydrogène par rapport à l'air;

α le coefficient de dilatation de ce gaz;

k le coefficient de dilatation cubique du métal qui compose le tube AB;

P le poids de l'eau que l'on a recueillie dans le tube S;

Nous aurons

$$V \frac{1+kx}{1+\alpha x} \cdot \delta . 0,0012932 . \frac{H}{760} = P \frac{12,50}{112,50}.$$

Dans une expérience préliminaire, qui a été faite sur le même appareil avant que le tube AB eût été installé dans le fourneau, on a enveloppé le tube AB de glace fondante, et, opérant exactement comme je viens de le dire plus haut, on a déterminé le poids P′ d'eau qui est fourni par l'hydrogène remplissant l'appareil à 0° et sous la pression H′. On a alors

$$V . \delta . 0,0012932 \frac{H'}{760} = P' \frac{12,50}{112,50}.$$

Divisant ces deux équations l'une par l'autre, il vient

$$\frac{1+kx}{1+\alpha x} = \frac{P}{H} \cdot \frac{H'}{P'},$$

$\frac{H'}{P'}$ est connu par l'expérience dans la glace fondante; il reste le même pour toutes les déterminations de températures élevées, je le représente par M; j'ai donc

$$\frac{1+kx}{1+\alpha x} = M\frac{H'}{P'},$$

d'où

$$x = \frac{1 - M\frac{H'}{P'}}{M\frac{H'}{P'}\alpha - k}.$$

La détermination d'une température par cette méthode demande très-peu de temps, et l'appareil est immédiatement disposé pour une seconde expérience. On a donc toute facilité pour étudier la marche ascendante, ou descendante, de la température d'un fourneau.

NOTE SUR QUELQUES APPAREILS POUR DÉTERMINER LES DENSITÉS DES GAZ ET DES VAPEURS;

Par M. V. REGNAULT.

On appelle *densité* d'un gaz ou d'une vapeur, à une température T et sous une pression H, le rapport entre le poids P′ d'un volume V de ce gaz ou de cette vapeur, et le poids P d'un volume égal d'air atmosphérique à la même température T et sous la même pression H. Si le gaz ou la vapeur suivait *exactement* les mêmes lois de dilatation et d'élasticité que l'air atmosphérique dans l'étendue des températures et des pressions où il conserve l'état de

fluide aériforme, la densité serait la même à toutes les températures et sous toutes les pressions ; elle constituerait un caractère spécifique de la substance.

Or l'expérience démontre que cette identité de lois n'existe même pas pour les gaz les plus permanents, pour ceux qui n'ont pas été liquéfiés jusqu'ici. Elle montre, en outre, que les divergences des lois de dilatation et de compressibilité sont encore plus grandes pour les vapeurs, et qu'elles continuent souvent, quoique en s'amoindrissant, jusqu'à des températures très-supérieures à celle où la vapeur prendrait l'état liquide sous la même pression. La densité d'un gaz ou d'une vapeur, définie comme je viens de le dire, n'est donc pas représentée par un nombre constant ; elle varie avec la température et avec la pression, et ces variations sont souvent très-considérables.

Il est nécessaire en physique de définir deux genres de densités pour les gaz et les vapeurs :

1° Les *densités réelles* qui varient avec la température et la pression ; elles doivent être déterminées par des expériences nombreuses où l'on fait varier, entre des limites très-étendues, la température et la pression. Ces densités sont représentées par une fonction de la température et de la pression, dont les coefficients numériques ont été déduits de l'expérience ; en d'autres termes, la densité est l'une des coordonnées d'une surface, dont les deux autres représentent la température et la pression.

2° *Les densités théoriques ou limites*. Ce sont celles que l'on trouverait si on opérait à des températures assez élevées et sous des pressions assez faibles pour que le gaz, ou la vapeur, suivît rigoureusement les mêmes lois de dilatation et d'élasticité que l'air atmosphérique, dans une augmentation de température ou dans une diminution de pression qu'on lui fait subir. Ces *densités limites* se présentent pour tous les gaz, et pour toutes les vapeurs, quand on les a amenés à une dilatation extrême, et que la température est suf-

fisamment élevée. Ce sont les seules qui puissent être utilisées pour l'étude de la constitution d'un gaz composé, exprimée en volume par rapport aux volumes des gaz simples dont il est formé.

Ainsi, quand on ne détermine les densités des gaz et des vapeurs qu'au point de vue de la constitution des corps, on ne doit chercher que la *densité limite*, ou du moins une valeur qui en approche beaucoup. Il est donc à désirer que l'appareil avec lequel on détermine les densités soit construit de façon qu'on puisse facilement s'en servir pour reconnaître si, en partant de la température et de la pression qui régnaient dans l'appareil pendant l'expérience dont on veut déduire la densité, le gaz ou la vapeur suit les mêmes lois de dilatation et d'élasticité que l'air atmosphérique, pour de petites variations qu'on fait subir à la température et à la pression.

C'est pour satisfaire à ces conditions dans la détermination de la densité des gaz, et de celle des vapeurs données par les corps qui n'entrent pas en ébullition à des températures élevées, que j'ai fait construire, il y a bien des années, l'appareil qui est représenté (*fig.* 12, 13, 14, *Pl. I*). Le récipient dans lequel on mesure le gaz, ou la vapeur, se compose d'un tube AB de 3 à 4 centimètres de diamètre, terminé en bas par une tubulure B*c* de 2 centimètres de diamètre. Ce tube est terminé en haut par un tube capillaire A*b*, muni d'un robinet en acier *r*. La tubulure inférieure est ajustée, hermétiquement, dans une pièce en fonte *cdef* portant un robinet à trois voies R. La pièce *cdef* porte une seconde tubulure *ef*, dans laquelle on ajuste le long tube ouvert CD; elle est vissée solidement sur le trépied en fonte MNPQ, muni de trois vis calantes V, V. Une plaque en forte tôle *pqs*, dont on voit la forme dans la *fig.* 13, est fixée par les vis *u*, *u*, avec interposition de mastic au minium, sur la pièce en fonte *cdef*. Enfin un demi-cylindre *ghi* en tôle plombée, terminé sur une de ses faces

par un cadre en fer forgé EFGH (*fig.* 12), s'ajuste par des vis x, x, x et un joint au minium sur la plaque de tôle *pqs*. Une plaque en verre à glace ferme la face ouverte du cylindre; elle y est appliquée à l'aide d'un second cadre en fer, semblable au premier et qui se fixe sur celui-ci avec des vis z, z, z (*fig.* 12). Une tresse de chanvre, bien garnie de minium, est interposée entre la glace et les cadres en fer. Cette jonction, qu'on ne fait qu'une seule fois, devient facilement hermétique.

On procède à l'expérience de la manière suivante :

Le manchon en tôle plombée, muni de sa glace transparente, est enlevé de la plaque de tôle *pqs*, après que les vis x, x, x ont été retirées. On ajuste les tubes AB et CD dans leurs tubulures. La *fig.* 14, qui représente une coupe verticale agrandie de la pièce *cdef*, montre suffisamment le mode d'ajustement. Je me contenterai de dire qu'on enveloppe la tubulure B*c*, ou le tube CD, d'une tresse de chanvre, bien empâtée de mastic au minium, et on serre fortement la tresse dans les espaces annulaires *oo* à l'aide des écrous KL. Les tubes AB, CD doivent être parfaitement parallèles. On les met dans une position verticale, en faisant mouvoir les vis calantes V, V.

Je suppose que l'on veut déterminer la densité d'un gaz, à diverses températures et sous différentes pressions.

Le robinet R étant dans la position 3 (*fig.* 8), on verse du mercure dans le tube ouvert CD et on fait le vide avec la machine pneumatique, que l'on ajuste au robinet *r*. On fait plusieurs fois le vide, en laissant chaque fois rentrer de l'air sec. Cette opération a pour but de sécher complétement les parois intérieures du tube AB. On tourne ensuite doucement le robinet R dans la position 1 (*fig.* 8), tout en continuant à faire le vide dans le tube AB; le mercure du tube CD passe dans le tube AB. On ferme le robinet *r* quand le niveau du mercure arrive au sommet du tube capillaire A*b*. On met la tubulure *bm* en communication avec

la cloche qui renferme le gaz dont on veut déterminer la densité, ou avec l'appareil qui le dégage à l'état de pureté ; on ouvre le robinet *r*, et l'on fait écouler le mercure du tube AB par le robinet R mis dans la position 4 (*fig.* 8). On ferme le robinet *r*, et on met le robinet R dans la situation 1 (*fig.* 8) quand on a introduit suffisamment de gaz dans le tube AB ; la quantité de gaz varie suivant les conditions de compression ou de dilatation sous lesquelles on veut étudier le gaz.

Les tubes AB et CD sont divisés en millimètres. Dans une expérience préliminaire on a déterminé, avec une grande précision, les capacités du tube AB qui correspondent aux divisions tracées sur ce tube, en pesant le mercure qui remplit ces capacités, et que l'on fait écouler successivement par le robinet R, mis dans la position 2 (*fig.* 8). On ajuste maintenant le manchon EFGH sur la plaque de tôle *pqs*, et on remplit ce manchon d'eau à la température où l'on veut commencer l'expérience. Cette eau est mise en mouvement continuel par un agitateur, et on maintient sa température absolument invariable. En faisant écouler du mercure par le robinet R, ou ajoutant ce liquide par le tube CD, on met la même quantité de gaz, successivement, sous les pressions H, H′, H″ et l'on note les capacités V, V′, V″ qu'il occupe dans le tube AB. La pression la plus faible à laquelle on pourra opérer avec cet appareil sera celle pour laquelle le mercure s'arrêtera en D dans le tube CD, et la pression la plus haute sera celle où le mercure atteindra l'extrémité supérieure C de ce tube. On peut étendre, indéfiniment, ces limites en mettant le tube CD en communication avec un réservoir W dans lequel on fait le vide, ou bien dans lequel on comprime de l'air. La force élastique de l'air de ce réservoir est mesurée sur le manomètre barométrique (*fig.* 15) quand l'air est dilaté, ou sur un manomètre à air libre quand il est comprimé. On peut aussi maintenir

le mercure à peu près, ou même exactement, de niveau dans les deux tubes AB et CD.

On peut répéter ces expériences en portant l'eau de la cuve, successivement, à des températures de plus en plus élevées, et maintenant ensuite la température constante pendant chaque série de déterminations. On a ainsi tous les éléments nécessaires pour connaître la loi de compressibilité du gaz pour les diverses températures.

Les mêmes expériences fournissent toutes les données nécessaires pour calculer le coefficient de dilatation du gaz, sous les différentes pressions. On peut diriger les expériences de façon à déterminer la dilatation réelle du gaz, celui-ci restant toujours sous la même pression aux diverses températures, ou bien de mesurer le changement que subit la force élastique du gaz par les variations de température, son volume restant constant.

Pour déduire de ces expériences la densité du gaz sous différentes pressions et aux diverses températures, il faut connaître le poids du gaz. Pour cela on peut employer divers moyens suivant les propriétés chimiques du gaz. Le procédé le plus général consiste à avoir un ballon muni d'une pièce à robinet qui s'ajuste exactement sur la tubulure *bm* du tube AB à l'aide d'un fil tubulaire et capillaire en platine, en argent ou en cuivre. Le vide a été fait dans ce ballon, on y fait passer le gaz contenu dans le tube AB, et on pèse de nouveau le ballon, par la méthode des ballons compensés. L'augmentation de poids du ballon donne le poids du gaz. Souvent le gaz peut être immédiatement absorbé par des agents chimiques; exemples : acide carbonique, acide sulfureux, acide sulfhydrique, ammoniaque, etc. Dans ce cas, on met la tubulure *bm* en communication avec un appareil contenant la substance absorbante; le poids du gaz est donné alors par l'augmentation de poids de l'appareil absorbant. Enfin, dans beaucoup de cas, on peut déterminer le poids du gaz par une analyse chimique;

ainsi, pour les hydrogènes carbonés et pour les divers gaz de la chimie organique, on fait passer le gaz du tube AB à travers un appareil à analyse organique, etc.

Le même appareil s'applique facilement aux vapeurs. Le liquide à vaporiser remplit, presque exactement, une ampoule en verre, fermée à la lampe, et on en connaît exactement le poids. Le manchon EFGH étant détaché, on défait l'écrou *c* (*fig.* 13) et on enlève le tube AB. On introduit l'ampoule dans le tube AB, on remet ce tube en place, et on dessèche le tube AB comme il a été dit (p. 48) en faisant le vide et laissant rentrer de l'air sec. Enfin, le vide continuant, on met le robinet R dans la position 1 (*fig.* 8), le mercure remplit complétement le tube AB, et on ne ferme le robinet *r* que quand le mercure y est parvenu. On met la cuve en place et on la remplit d'eau; on élève la température de la cuve avec une lampe à gaz placée dessous jusqu'à ce que le liquide, par sa dilatation, fasse crever l'ampoule. Le mercure reste soulevé dans le tube capillaire A*b*, par conséquent le liquide, ou sa vapeur, n'arrivent pas en contact avec le robinet *r*.

On porte l'eau de la cuve, successivement, aux diverses températures et, à l'aide des dispositions que j'ai décrites précédemment, on mesure le volume occupé par la vapeur aux différentes températures et sous diverses pressions. On peut faire varier les pressions depuis les plus faibles jusqu'à 8 ou 10 atmosphères. Ainsi, on déterminera à la fois, et dans des limites très-étendues :

1° Les lois de compressibilité de la vapeur aux diverses températures;

2° Son coefficient de dilatation, aux divers degrés de l'échelle thermométrique, la pression restant constante aux diverses températures, le volume de la vapeur variant seul; la pression pouvant varier entre de grandes limites;

3° L'augmentation d'élasticité de la vapeur par le fait de l'élévation de la température, le volume restant con-

stant et la pression initiale variant dans une grande étendue;

4° La densité réelle de la vapeur aux diverses températures et pressions:

5° La *densité limite* de la vapeur, c'est celle vers laquelle se rapproche continuellement la densité réelle, quand on diminue la pression et qu'on élève la température.

L'appareil donne, en outre, les forces élastiques de la vapeur à saturation pour les diverses températures; car il suffit d'y maintenir la pression de façon que, pour les températures successivement croissantes, il reste du liquide condensé à la surface du mercure, bien que la vapeur occupe une portion de la capacité du tube AB.

Enfin, on peut s'en servir pour mesurer les forces élastiques de la vapeur, à saturation ou à non-saturation, dans l'air ou dans d'autres gaz, à diverses températures et pressions. A cet effet, l'ampoule ayant été introduite dans le tube AB, on fait entrer dans ce tube l'air ou le gaz, sec, par le robinet *r*. On mesure la force élastique et le volume du gaz seul à une température connue T. On détermine alors la rupture de l'ampoule et l'on fait une série d'expériences en faisant varier la température et la pression. On déduit de là la force élastique de la vapeur à saturation dans le gaz pour tous les cas où il est resté du liquide à la surface du mercure, et les lois d'élasticité et de dilatation du mélange de gaz et de vapeur à des états différents de saturation. Enfin, on reconnaît la force élastique de la vapeur dans le gaz au moment où la rosée commence à se déposer dans le tube AB. On trouvera un grand nombre d'exemples de ces déterminations dans tome XXVI des *Mémoires de l'Académie.*

Il arrive souvent que les débris de l'ampoule brisée gênent pour la lecture précise du niveau du mercure dans le tube AB; on évite facilement cet inconvénient en terminant le tube AB par une partie plus étroite L, légèrement sphéroïdale (*fig.* 16). On descend l'ampoule dans cette

cavité, et on l'y maintient par une petite spirale en fil de platine; les débris de l'ampoule restent alors presque entièrement sur la spirale.

On comprendra facilement les avantages que cette méthode présente sur toutes celles qui ont été proposées jusqu'ici pour la détermination des densités de vapeur, car elle fournit, en même temps, un grand nombre d'autres éléments qu'il est nécessaire de connaître pour savoir quel parti on peut tirer de la densité au point de vue de nos théories chimiques. On peut craindre qu'elle ne soit applicable qu'aux substances très-volatiles, car la température du bain ne peut pas dépasser beaucoup 100°, même quand on remplit la cuve d'une dissolution saline. Mais je ferai remarquer que pour les substances peu volatiles, qui ont en général de fortes densités de vapeur, il y a surtout intérêt à déterminer leurs densités de vapeur sous de très-faibles pressions, parce qu'on s'approche ainsi de la *densité limite*. Or il est toujours possible de réaliser ces conditions favorables quand la température d'ébullition ne dépasse pas 200° sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

Appareil pour la détermination des densités de vapeur des substances qui entrent en ébullition à de hautes températures.

Pour un petit nombre de substances peu volatiles, dont les vapeurs ne s'altèrent pas facilement au contact de l'air à température élevée, on peut employer l'appareil très-simple, représenté par les *fig.* 10 et 11, *Pl. I*. Deux flacons A, B, coulés en fonte de fer dans la même masse épaisse, sont terminées par des tubulures tournées qui sont fermées par des billes posant dessus. On jauge exactement les capacités V et V′ des deux flacons, en déterminant le poids de l'eau qui les remplit. On verse du mercure dans le flacon A, et on place dans le flacon B la substance dont on veut déterminer la densité de vapeur. L'appareil étant ainsi

disposé, on le place dans une moufle chauffée à haute température. Les substances ne tardent pas à entrer en ébullition, chassent l'air, et se dégagent par les tubulures, très-légèrement et imparfaitement fermées par les billes. Lorsque l'appareil s'est mis à peu près en équilibre avec la moufle, on le retire et, après refroidissement, on détermine, par analyse, les poids de mercure et de la substance qui sont restés dans les flacons A et B.

Soient :

P le poids du mercure;

P′ celui de la substance;

δ la densité du mercure, par rapport à l'air dans les conditions de température et de pression qui régnaient dans la moufle au moment où l'on a retiré l'appareil.

La densité de vapeur sera dans les mêmes conditions :

$$x = \delta \frac{P'}{P}.$$

J'ai donné, dans mon *Cours élémentaire de Chimie*, 5ᵉ édit., t. IV, p. 66, une disposition d'appareil, analogue à celle que M. Mitscherlich a employée pour les substances bouillant à des températures élevées; j'ai cherché seulement à obtenir des températures, plus égales, pour le thermomètre à air et pour le tube à vapeur, en imprimant un mouvement continuel de rotation au système des deux tubes au milieu de la moufle, à plusieurs enveloppes métalliques, où il est chauffé. Cet appareil peut être simplifié et rendu d'un usage plus commode, aujourd'hui que l'on peut avoir à sa disposition le gaz de l'éclairage dans les laboratoires. Il se compose alors de trois tubes de fer forgé, fermés par un bout et semblables à des canons de fusil; ils ont 50 centimètres de longueur et 20 millimètres de diamètre intérieur. La *fig.* 17 représente la section longitudinale de l'un de ces tubes, AB est la partie qui a 50 centimètres de longueur. Sur deux de ces tubes on visse un appendice en fer BC de même diamètre, et sur ce second tube on visse un tube en

fer plus étroit CD. Sur le troisième tube qui est destiné à servir de thermomètre à gaz on visse un seul tube en fer, presque capillaire B'C' (*fig.* 18), terminé par un robinet.

Ces trois tubes, de dimensions parfaitement semblables, s'ajustent sur une même tringle en fer II', dont les *fig.* 19 et 20 montrent en I une section transversale. La *fig.* 19 montre par une coupe comment les trois tubes de fer A sont disposés par rapport à la tringle centrale I. La tringle dépasse les tubes de fer, on la fixe invariablement sur deux montants en fonte P, P', entaillés de manière que la tringle entre exactement dans l'encoche. Ainsi les trois tubes de fer sont dans une position invariable. Le système des trois tubes est enveloppé d'un cylindre EF de cuivre ou de tôle, qui s'y applique à peu près exactement, mais cependant de façon qu'on puisse donner facilement à ce cylindre un mouvement de rotation rapide autour de l'axe horizontal II'. Un disque en tôle *abc* (*fig.* 20), monté sur la tringle centrale II' et remplissant presque exactement le cylindre EF, forme le fond de ce cylindre, à 1 décimètre de distance de l'extrémité A des tubes AB. L'autre extrémité du cylindre est ouverte; elle correspond au milieu environ du tube CB. On peut donner à ce cylindre un mouvement rapide autour de son axe à l'aide d'un engrenage dont une des roues dentées F est montée à l'extrémité du cylindre EF. Enfin, un fourneau à gaz, semblable à ceux qu'on emploie pour les analyses organiques, permet de chauffer le cylindre à une forte chaleur rouge.

Pour faire une expérience, l'appareil étant disposé, on introduit dans chacun des deux tubes en fer AB semblables à la *fig.* 17, une portion de la substance dont on veut déterminer la densité de vapeur, on met l'écrou B en place. On commence par chasser complétement l'air qui remplit les trois tubes; à cet effet on y fait arriver du gaz hydrogène pur et sec, à l'aide d'un fil capillaire en argent, qu'on introduit par le tube CD jusqu'à ce que son extrémité ou-

verte touche le fond A fermé du tube AB. Lorsque l'air est chassé, on retire le fil d'argent, et, à l'aide d'un tube de caoutchouc, on met la tubulure CD en communication avec l'appareil qui dégage du gaz hydrogène. Bref, les trois tubes de fer, y compris celui qui sert de thermomètre à gaz, resteront pendant toute la durée de l'expérience en communication avec un appareil qui dégage du gaz hydrogène sous la pression de l'atmosphère.

On allume alors le fourneau à gaz, et on élève la température aussi vivement que possible ; les substances se réduisent en vapeur, chassent le gaz ; l'excès de vapeur vient se condenser dans la moitié du tube BC qui n'est pas contenue dans le cylindre métallique chaud EF. Pour que la température se répartisse uniformément sur les trois tubes en fer, on fait tourner continuellement, et vivement, le cylindre métallique chauffé qui enveloppe le système fixe des tubes.

On termine l'expérience en fermant le robinet du thermomètre à gaz, éteignant les lampes et refroidissant l'appareil. La température du thermomètre à gaz se détermine par la méthode que j'ai indiquée.

Pour connaître le poids de la vapeur qui remplissait les deux autres tubes au moment de la température maximum, on dévisse les écrous B, et on dose par les procédés chimiques la substance qui s'est condensée dans le tube AB.

L'opération est beaucoup plus simple quand on ne cherche pas à déterminer la température par un thermomètre à gaz, si on se borne, par exemple, à chercher le rapport de la densité de vapeur de la substance à celle de la vapeur mercurielle, les deux vapeurs se trouvant dans des conditions identiques de température et de pression. Il suffit alors de mettre du mercure dans l'un des tubes AB, et de doser le mercure qui reste dans la capacité AB après l'expérience.

Les capacités des trois tubes ont été déterminées préalablement.

MÉMOIRE SUR LA SURFACE ISOCHROMATIQUE,

Théorie générale des franges des lames cristallisées ;

Par M. A. BERTIN.

Quand on reçoit un faisceau divergent de lumière polarisée sur une lame cristallisée, si on analyse le faisceau transmis avec un analyseur à une seule image comme une tourmaline ou un nicol, le champ lumineux n'est pas homogène, il est traversé par des lignes de deux sortes. Les unes sont colorées quand on opère avec la lumière blanche, ce sont les *lignes isochromatiques* ou les *franges ;* les autres coupent les premières et ne présentent jamais de couleurs, ce sont les *lignes achromatiques* ou les *lignes noires*. La forme des franges dépend de la nature et de la taille du cristal, leur éclat dépend de la position de l'analyseur. Cet éclat est maximum quand le polariseur et l'analyseur sont croisés, et alors les franges présentent les formes suivantes :

1° Dans les *cristaux à un axe,* ce sont :

Des *anneaux,* si la lame est *perpendiculaire* à l'axe ;

Des *hyperboles,* si la lame est *parallèle* à l'axe ;

Des *arcs elliptiques ou hyperboliques,* si la lame est *oblique* à l'axe.

2° Dans les *cristaux à deux axes,* ce sont :

Des *anneaux,* si la lame est *perpendiculaire* à l'un des axes ;

Des *hyperboles,* si la lame est *parallèle* au plan des axes ;

Des *lemniscates*, si la lame est *perpendiculaire à l'une des bissectrices* de l'angle des axes.

Ces phénomènes sont rangés à juste titre parmi les plus curieux de l'optique moderne. Il y a longtemps que Fresnel les a expliqués d'une manière générale en montrant qu'ils

étaient produits par l'interférence des rayons lumineux qui traversent la lame biréfringente avec des vitesses différentes. Mais quant aux formes particulières des franges, on n'en a cherché les équations que par des méthodes approximatives, auxquelles on peut reprocher deux vices principaux. D'abord aucune de ces méthodes n'est générale, en ce sens que l'approximation adoptée pour l'une des classes de cristaux ne convient pas à l'autre; et ensuite, malgré ces approximations, les calculs sont encore trop compliqués pour que la théorie des franges ait pu être introduite dans les Cours élémentaires d'Optique. Je me suis proposé dans ce Mémoire d'éviter ces deux défauts. J'y expose une théorie générale des franges applicable aux cristaux quelconques, taillés d'une manière quelconque, et j'offre de mettre entre les mains des physiciens une surface dont la génération est facile à expliquer et dont les sections figurent les franges. C'est cette surface que j'appelle la *surface isochromatique*. Mais pour faire comprendre au lecteur en quoi ma méthode diffère des méthodes anciennes, je crois devoir exposer sommairement ces dernières.

I. — Exposé sommaire des anciennes théories des franges.

Rappelons d'abord la formule de Fresnel. En partant du plan de polarisation de la lumière incidente ou du polariseur, désignons par θ l'azimut du plan de polarisation de l'analyseur et par φ celui du plan de polarisation de l'un des rayons qui ont traversé la lame, φ étant dans les cristaux à un axe l'azimut de la section principale. Chaque rayon incident produira deux rayons réfractés dont l'un sera polarisé dans l'azimut φ et dont l'autre, polarisé dans l'azimut $90^\circ + \varphi$, sera en avance ou en retard sur le premier d'une quantité positive ou négative, qu'on appelle en général le *retard* et que nous désignerons par δ. Quoique polarisés à angle droit, ces deux rayons interfèrent avec le retard δ,

parce que l'analyseur les ramène à un même plan de polarisation. Ils donnent alors à l'émergence un rayon unique, dont l'intensité I est exprimée par la formule

$$I = \cos^2\theta + \sin 2\varphi \sin 2(\theta - \varphi) \sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda}.$$

Cette équation nous montre immédiatement que les lignes noires ou les minima d'intensité indépendants de la couleur doivent satisfaire à la condition

$$\sin 2\varphi \sin 2(\theta - \varphi) = 0,$$

tandis que les franges ou les minima d'intensité dépendants de la couleur sont donnés par l'équation

$$\sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda} = 0;$$

d'où

$$\delta = n\lambda,$$

n étant un nombre entier quelconque.

Si l'analyseur et le polariseur sont croisés, ou si $\theta = 90°$, les formules se simplifient en même temps que le phénomène augmente d'éclat, parce que les minima sont plus tranchés. On a alors

$$I = \sin^2 2\varphi \sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda},$$

et les équations de condition sont :

Pour les *lignes noires*....... $\sin 2\varphi = 0$,
Pour les *franges sombres*.... $\delta = n\lambda$.

Laissant de côté les lignes noires dont la théorie est bien exposée dans les Traités d'Optique, bornons-nous à étudier les franges, c'est-à-dire les lignes qui satisfont à l'équation

$$\delta = n\lambda.$$

La frange a donc pour caractère analytique que le retard des deux rayons lumineux, qui interfèrent en l'un de ses points, est constant et égal à un nombre entier n de longueurs d'ondes. Ce nombre n détermine l'ordre de la frange; la première correspondant à $n = 1$, la deuxième à $n = 2$, etc. L'équation de la frange sera connue quand on aura exprimé le retard δ pour l'un de ses points en fonction des coordonnées géométriques de ce point. La recherche des franges est donc ramenée à celle de δ.

Le retard δ peut être compté ou sur les normales aux ondes ou sur les rayons. Quelle que soit la méthode adoptée, on démontre que le retard mesuré en longueurs d'ondes est toujours exprimé par le même nombre (Billet, *Traité d'Optique*, t. II, p. 594). On choisira donc la méthode qui conduit aux calculs les plus simples, et on mesurera le retard sur les normales aux deux ondes réfractées, parce que ces normales sont toutes deux dans le plan de réfraction. On conduira, du reste, le calcul d'après l'expérience qu'il s'agit d'expliquer.

Supposons que la frange soit projetée sur un écran au moyen d'un appareil de projection analogue à celui que l'on emploie dans les cours de physique. Un large faisceau de lumière polarisée est concentré au foyer d'une lentille, et l'on amène ce foyer en O sur la première face du cristal (*Pl. II*, *fig.* 1). De ce point O partent des ondes planes qui traversent le cristal dans toutes les directions; soient Om et Om' les normales à deux de ces ondes qui donneront à l'émergence des ondes parallèles normales aux rayons mM, m'M'. Les ondes intérieures feront avec les faces de la lame des angles r et r' et la parcourront avec des vitesses v et v' telles que, si ces ondes émergent sous l'incidence i, on aura toujours, d'après la construction d'Huygens,

$$\text{(1) et (2)} \qquad \sin i = \frac{\sin r}{v} = \frac{\sin r'}{v'}.$$

Les deux ondes émergentes étant d'accord dans le plan mP, leur retard sera le même que si elles avaient parcouru dans l'air une distance δ telle que

$$\delta = \overline{m'\mathrm{P}} + \frac{\overline{\mathrm{O}m'}}{v'} - \frac{\mathrm{O}m}{v},$$

expression qui se transforme facilement en celle-ci :

$$(3) \qquad \delta = e\left(\frac{\cos r'}{v'} - \frac{\cos r}{v}\right),$$

e étant l'épaisseur de la lame cristallisée. Le retard δ est toujours de même signe que la quantité comprise entre parenthèses, et par conséquent de même signe que le cristal lorsqu'il est à un axe.

Voilà tout ce qu'on peut dire d'exact sur la théorie des franges. A partir de ce point le calcul ne peut plus être achevé que par approximation, et encore l'approximation doit-elle être différente suivant que le cristal est à un axe ou à deux axes.

1. *Calcul approximatif des franges dans les cristaux à un axe.* — L'approximation consiste ici à supposer que l'angle d'émergence i est assez petit pour qu'on puisse négliger les puissances de son sinus supérieures à la seconde. Cela revient à supposer que le champ de l'appareil de polarisation est très-petit, ce qui est à peu près vrai pour la pince à tourmaline et les appareils de projection, mais tout à fait faux pour les microscopes polarisants, dont le champ est au contraire très-grand. L'approximation étant admise au moins pour les parties de la frange voisines du centre du champ, le calcul se fera sans trop de peine en exprimant $\cos r$, $\cos r'$, v et v' en fonctions de $\sin i$, développant ces fonctions en série jusqu'à $\sin^2 i$ et substituant ensuite ces valeurs approchées dans l'équation (3) (*).

(*) Les *Annales de Poggendorff* pour 1853 (t. LXXXVIII, p. 99), con-

Les deux cosinus des angles r et r' s'expriment immédiatement en $\sin i$ au moyen des équations (1) et (2). Quant aux deux vitesses v et v', l'une est constante, c'est la vitesse ordinaire $v = b$; l'autre est variable, toujours comprise entre les vitesses ordinaire et extraordinaire b et a, et égale pour chaque direction à la distance du centre de l'ellipsoïde extraordinaire au plan tangent normal à cette direction. Cet ellipsoïde étant de révolution autour de l'axe du cristal, la vitesse v' est aussi la distance du centre de l'ellipse extraordinaire à sa tangente. Si la normale à cette ellipse fait avec l'axe du cristal un angle ω, on a donc

$$(4) \qquad v'^2 = a^2 + (b^2 - a^2)\cos^2\omega.$$

La recherche de v' est donc ramenée à celle de ω. Or si nous construisons un angle trièdre ayant pour côtés (*fig.* 2) ON, normale à la lame; Om', normale à l'onde extraordinaire faisant avec ON l'angle r'; OA, axe du cristal faisant avec ON l'angle α et avec Om' l'angle ω; et si nous désignons par φ l'angle azimutal du plan de réfraction m'ON avec la section principale AON, le triangle

---

tiennent un Mémoire de M. Wilde sur ce calcul approximatif des franges pour les cristaux à un axe taillés sous les angles 0, 45° et 90°. L'auteur compare ses formules avec les données de l'expérience pour des incidences qui atteignent au maximum 5° 16′ pour les cristaux perpendiculaires à l'axe et 7° 8′ pour les cristaux parallèles, et il trouve que dans ces conditions les franges ont précisément la forme et les dimensions que leur assigne le calcul (*Ibid.*, p. 205 et 215). Il n'était pas difficile de généraliser sa méthode en l'étendant à un cristal taillé d'une manière quelconque. Tel était l'objet d'un Mémoire que j'ai présenté à la Société des Sciences de Strasbourg le 7 juillet 1857 et qui contenait en outre une théorie des cristaux combinés. Ce travail, dont j'extrais ici le calcul approximatif des cristaux uniaxes, est resté inédit, parce que l'*Annuaire de Berlin* m'a révélé l'existence d'un Mémoire considérable dans lequel M. Ohm avait traité le même sujet déjà en 1853, et qui se trouve dans le t. VII des *Mémoires de l'Académie de Munich*, p. 43 à 149 et p. 267 à 369. M. Neumann en a donné une excellente analyse dans l'*Annuaire* cité (*Die Fortschritte der Physik im Jahr* 1858, p. 287).

sphérique m'AN nous fournit l'équation

(5) $$\cos\omega = \cos\alpha \cos r' + \sin\alpha \sin r' \cos\varphi.$$

Nous avons donc les cinq équations (1), (2), (3), (4) et (5) entre les six variables ν', ω, r, r', i et φ. Nous éliminerons les quatre premières en ne conservant que les puissances de $\sin i$ inférieures à la troisième, et après un calcul plus long que difficile, nous trouverons la relation qui lie φ avec i :

$$b \sin^2 i - \frac{a^2}{V} \sin^2 i \sin^2\varphi - \frac{a^2 b^2}{V^3} \sin^2 i \cos^2\varphi$$
$$+ \frac{b^2 - a^2}{V^2} \sin 2\alpha \sin i \cos\varphi + 2\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{b} - \frac{\delta}{e}\right) = 0,$$

équation dans laquelle on a désigné par V la vitesse de l'onde extraordinaire normale à la lame, en posant

$$V^2 = a^2 + (b^2 - a^2)\cos^2\alpha.$$

Ceci est proprement l'équation polaire de la frange, car φ est l'angle variable et $\sin i$ est proportionnel au rayon vecteur. En effet, si le rayon extraordinaire perce la lame au point m' (*fig.* 3), les rayons interférents formeront un pinceau cylindrique très-délié qui se propagera suivant m'M' et viendra marquer sa trace en M' sur l'écran situé à une distance D de la lame. On aura donc

$$CM' = CO' \tang i,$$

mais comme CO' est à très-peu de chose près égal à D à cause de la faible épaisseur de la lame et de l'énorme distance de l'écran, on aura sensiblement

$$CM' = D \tang i.$$

De plus comme $\tang i = \sin i$ quand on néglige la troisième

puissance de $\sin i$, on voit qu'en définitive

$$CM' = D \sin i;$$

$\sin i$ est donc réellement proportionnel au rayon vecteur CM' de la frange.

Le changement des coordonnées polaires en coordonnées rectilignes se fera sans difficulté en prenant pour axe des x la trace de la section principale sur l'écran et pour axe des y la trace de la section perpendiculaire, car on a évidemment :

$$\rho = D \sin i,$$
$$x = D \sin i \cos \varphi,$$
$$y = D \sin i \sin \varphi;$$

et en substituant dans l'équation de la frange, on trouve

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(b - \dfrac{a^2}{V}\right) y^2 + \left(b - \dfrac{a^2 b^2}{V^3}\right) x^2 \\ + \left(\dfrac{b^2 - a^2}{V^2}\right) \sin 2\alpha x - 2\, \dfrac{D^2(\delta - \Delta)}{e} \end{array} \right\} = 0.$$

On y a, pour simplifier, représenté par Δ le retard des rayons centraux, c'est-à-dire normaux à la lame, ce retard $\Delta = \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{b}\right) e.$

Telle est l'équation générale de la frange des cristaux à un axe. Elle nous montre que cette frange est toujours une courbe du second degré. Si l'on fait varier la taille α, V varie entre a et b. Le coefficient de y^2 ne change pas de signe, il est toujours de même signe que le cristal, positif lorsque l'on a $b > a$ et négatif dans le cas contraire. Il n'en est pas de même du coefficient de x^2; il est nul lorsque $V^3 = a^2 b$, c'est-à-dire lorsque le cristal est taillé sous un angle α de 54° 53' pour le quartz et de 53° 15' pour le spath, et dans ce cas la frange est une parabole. Si le cristal était taillé sous un angle plus petit, les coefficients de x^2 et de y^2

seraient de même signe et on aurait une frange elliptique. Elle serait hyperbolique si le cristal était taillé sous un angle plus grand.

Les franges des cristaux obliques ne sont que des arcs plus ou moins grands de courbes dont la nature est difficile à déterminer à simple vue. Il n'en est plus de même quand le centre de la frange est au centre du champ, c'est-à-dire dans les deux cas suivants :

$V = b$ ou $\alpha = 0$, lames perpendiculaires à l'axe,
$V = a$ ou $\alpha = 90°$, lames parallèles à l'axe.

Premier cas. — *Lames perpendiculaires à l'axe.* — Lorsque $\alpha = 0$, l'équation représente un cercle de rayon R,

$$R^2 = \frac{2b}{b^2 - a^2} D^2 \frac{\delta}{e}.$$

Au lieu des vitesses principales, on peut introduire dans les formules les indices principaux

$$m' = \frac{1}{a}, \qquad m = \frac{1}{b},$$

et alors on trouve

$$R^2 = \frac{2m'^2 m}{m'^2 - m^2} D^2 \frac{\delta}{e}. \tag{7}$$

Ainsi les franges des cristaux perpendiculaires sont des anneaux soumis aux lois suivantes :

1° Les carrés de leurs diamètres sont en raison inverse de l'épaisseur du cristal ;

2° Ils croissent comme les nombres pairs 2, 4, 6,... ;

3° Les diamètres eux-mêmes sont proportionnels à la distance de la lame à l'écran.

Deuxième cas. *Lames parallèles à l'axe.* — Pour $\alpha = 0$, l'équation générale devient

$$ay^2 - bx^2 = \frac{2a}{b-a} D^2 \frac{\delta - \Delta}{e}$$

ou bien

$$(8)\qquad my^2 - m'x^2 = 2m^2m'D^2\left(\frac{\delta}{\Delta} - 1\right).$$

Cette équation représente deux groupes d'hyperboles conjuguées, c'est-à-dire ayant mêmes asymptotes. L'angle θ de ces asymptotes avec l'axe des x est donné par l'équation

$$\operatorname{tang}\theta = \sqrt{\frac{m'}{m}}.$$

Cet angle est de 45° 5′ pour le quartz et de 43° 26′ pour le spath, de sorte que l'angle 2θ des asymptotes est de 90° 10′ avec le premier cristal et de 86° 52′ avec le second. Il est donc toujours très-voisin de 90° et les hyperboles sont à peu près équilatères.

L'un des groupes d'hyperboles correspond à $\delta < \Delta$ et comprend les franges d'un ordre moins élevé que la frange centrale, ces hyperboles ont leurs axes réels sur l'axe du cristal, ces axes ayant une longueur $2A$ telle que

$$A^2 = 2m^2D^2\left(1 - \frac{\delta}{\Delta}\right).$$

Les hyperboles du second groupe sont d'un ordre plus élevé que la frange centrale, puisqu'elles correspondent à $\delta > \Delta$. Elles ont leurs axes réels sur la ligne perpendiculaire à l'axe du cristal, ces axes ayant une longueur $2B$ telle que

$$B^2 = 2mm'D^2\left(\frac{\delta}{\Delta} - 1\right).$$

Ainsi les franges des cristaux parallèles obéissent aux lois suivantes :

1° Elles forment deux groupes d'hyperboles conjuguées presque équilatères, ayant leurs sommets les unes sur l'axe du cristal, les autres sur la ligne perpendiculaire ;

2° Les premières sont d'un ordre moins élevé que les secondes.

3° Les carrés de leurs grands axes sont dans chaque groupe en raison inverse de l'épaisseur de la lame, et ils croissent comme les nombres pairs 2, 4, 6,...;

4° Ces grands axes eux-mêmes sont proportionnels à la distance de la lame à l'écran.

Ces différentes lois étant vérifiées par l'expérience, peut-on en conclure que la théorie représente bien le phénomène et que les franges sont réellement des courbes du second degré? Évidemment non, car le degré de la courbe tient ici non à sa nature intime, mais à une approximation qui a arrêté le développement d'une série aux termes du second degré. On aurait eu des courbes du degré qu'on aurait voulu en arrêtant le développement au point convenable.

2. *Cristaux à deux axes.* — Certaines franges des cristaux à deux axes peuvent être coupées par une droite en plus de deux points et sont par conséquent d'un degré évidemment supérieur au second. On ne peut donc leur appliquer l'approximation adoptée pour les cristaux à un axe. Aussi l'abandonne-t-on pour lui en substituer une autre qui consiste essentiellement à remplacer arbitrairement l'équation fondamentale (3) par celle-ci

$$\delta = \frac{ke}{\cos r}(v^2 - v'^2).$$

On suppose donc à la fois : 1° que les deux ondes intérieures se propagent dans la même direction, et 2° que la différence $\frac{1}{v'} - \frac{1}{v} = (v^2 - v'^2)k$. La constante k remplaçant la fraction $\frac{vv'}{v + v'}$, cela revient à dire que le produit et la somme des vitesses n'éprouvent que des variations insensibles par rapport à celles qui affectent la différence de leurs carrés. Je ne développerai pas les calculs basés sur cette nouvelle

hypothèse, on les trouvera dans le *Traité d'Optique* de M. Billet, t. II, p. 595. Je constaterai seulement, d'après mon expérience personnelle, qu'il est difficile de faire admettre à des élèves intelligents cette série d'approximations différentes qui paraissent n'avoir d'autre but que d'arriver commodément à un résultat connu d'avance. Tous les professeurs savent d'ailleurs que ces calculs approximatifs sont encore trop longs et trop fastidieux pour pouvoir être développés dans un cours public. Une semblable difficulté se rencontrait aussi dans la théorie de la double réfraction, mais on l'a fait disparaître en imaginant la surface de l'onde, dont les principes sont assez simples pour pouvoir être exposés clairement en peu de mots, dont le calcul est, il est vrai, compliqué, mais qui, une fois construite en bois ou en plâtre, permet d'expliquer et de montrer les détails les plus intimes de la double réfraction. Je propose l'emploi d'une surface analogue pour la théorie des franges. Cette surface serait telle, que sa section par un plan quelconque ferait voir la frange que donnerait un cristal taillé parallèlement à ce plan. Les sections seraient donc les *courbes isochromatiques*, et je l'appellerai pour cette raison la *surface isochromatique*.

II. — Génération de la surface isochromatique.

Les deux rayons qui par leur interférence produisent les franges sont parallèles à la sortie du cristal, et divergents dans son intérieur; mais leur écart étant très-petit peut être négligé. Ainsi, au lieu de l'expression exacte du retard

$$\delta = e\left(\frac{\cos r'}{v'} - \frac{\cos r}{v}\right),$$

on peut écrire

$$\delta = \frac{e}{\cos r}\left(\frac{1}{v'} - \frac{1}{v}\right),$$

équation qui exprime que les deux rayons intérieurs ont parcouru le même chemin $\frac{e}{\cos r}$, l'un avec la vitesse v' et l'autre avec la vitesse v. L'erreur commise en remplaçant la première équation par la seconde sera évidemment d'autant plus grande pour une même incidence que v' et v seront plus différents. Si nous considérons les cristaux à un axe dans lesquels $\frac{1}{v}$ est constant et égal à m, tandis que $\frac{1}{v'}$ est variable et compris entre m et m', l'erreur sera maximum lorsque $\frac{1}{v'}$ atteindra la limite m'. C'est ce qui aura lieu si la lame est parallèle à l'axe et si les rayons sont réfractés dans la section perpendiculaire. Dans ce cas, les deux équations deviennent

$$\delta_1 = e(m' \cos r' - m \cos r_1),$$

$$\delta = \frac{e}{\cos r}(m' - m).$$

Supposons que la lame ait une épaisseur qui donne aux rayons normaux une différence de marche de N longueurs d'ondes ou que

$$(m' - m)e = \mathrm{N}\lambda,$$

la frange de l'ordre n correspondra dans les deux cas à des angles intérieurs r_1 et r que l'on trouvera facilement. Car la deuxième équation donne immédiatement

$$\cos r = \frac{\mathrm{N}}{n},$$

et la première, en tenant compte de la loi de la réfraction, devient

$$\cos r_1 = \frac{\mathrm{N}^2(m' + m) - n^2(m' - m)}{2mn\mathrm{N}}.$$

On en conclut, pour la différence des cosinus,

$$\cos r - \cos r_1 = \frac{(n^2 - N^2)(m' - m)}{2mnN}.$$

Comme on ne peut jamais voir qu'un petit nombre de franges, n n'est pas beaucoup plus grand que N, et dans tous les cristaux $m' - m$ est petit, par conséquent les angles r et r_1 diffèrent peu l'un de l'autre, le premier étant seulement un peu plus petit que le second. Ainsi, par exemple, dans le quartz $m' = 1,558$, $m = 1,548$,

$$\cos r - \cos r_1 = \frac{n^2 - N^2}{nN} . 0,00323.$$

Si on suppose que la frange centrale corresponde à $N = 100$, ce qui assigne au cristal une épaisseur d'environ 5 millimètres, et si on porte son attention sur la dixième frange, à partir de celle-là ou sur celle qui correspond à $n = 110$, on a

$$\cos r - \cos r_1 = 0,0006166.$$

Ainsi

$$\cos r = 0,909090, \quad \text{d'où} \quad r = 24°37' \quad \text{et} \quad i = 40°\ 9',$$
$$\cos r_1 = 0,908473, \quad \text{d'où} \quad r_1 = 24°42' \quad \text{et} \quad i_1 = 40°18'.$$

Si la dixième frange se projette sur l'écran à une distance de 1 mètre, elle aura sur cet écran des largeurs qui seront

$B_1 = \text{tang}\, i_1 = 0^m,84817$ d'après la formule exacte,
$B = \text{tang}\, i = 0^m,84367$ d'après la formule approchée,

Différence. $0^m,00450$

c'est-à-dire que la formule approchée donnerait l'axe de la dixième frange d'un quartz parallèle à $\frac{1}{200}$ près, et cette erreur très-petite correspond déjà à un champ considérable, puisque le champ $2i$ est de plus de 80°.

Les deux formules viennent de nous montrer leurs di-

vergences extrêmes. On est donc sûr que pour le quartz, en bornant le champ à 90°, l'équation approchée du retard donnera des franges un peu plus serrées que l'équation exacte, mais que l'erreur s'élèvera au plus à $\frac{1}{200}$ de la largeur de la frange. Nous adopterons donc cette équation approchée pour calculer le retard, et nous supposerons que les rayons interférents se propagent dans l'intérieur du cristal suivant la même direction.

Cela posé, concevons un centre de rayonnement lumineux O sur la première face du cristal, et considérons un couple de rayons interférents qui, partis du point O, se propagent suivant une ligne donnée. Nous pourrons trouver sur cette ligne un point tel, que les rayons y parviennent avec un retard donné. Nous trouverons des points jouissant de la même propriété dans toutes les directions possibles, et le lieu de ces points sera une surface qui satisfera à cette condition que tous les couples de rayons partis du point O la rencontreront avec la même différence de marche, ce sera la *surface isochromatique*. Supposons cette surface construite autour du point O; elle sera coupée par la seconde face du cristal suivant une courbe dont tous les points seront rencontrés avec le même retard par tous les couples de rayons partis du point O, ce sera donc la *courbe isochromatique*. Cette courbe isochromatique engendrera, par la réfraction extérieure des rayons interférents, la *frange* qui ira se peindre sur l'écran. Cette frange sera d'un ordre quelconque n correspondant à un retard de $n\lambda$. Si on veut avoir toutes les franges, il faudra construire autour du point O toutes les surfaces isochromatiques correspondant à des retards de 1, 2, 3, 4, ..., n longueurs d'onde et les couper toutes par la seconde face du cristal. La première construction étant faite, les autres ne seront pas difficiles, parce que toutes ces surfaces sont semblables. Le problème sera donc résolu si l'on parvient à construire la surface isochromatique pour un retard donné δ.

III. — Calcul de la surface isochromatique.

Concevons par le point O, centre de l'ébranlement lumineux sur la première face du cristal, une ligne quelconque. Les deux rayons lumineux qui se propagent dans le cristal suivant cette ligne auront des vitesses différentes w' et w'', et après avoir parcouru un chemin égal à u, ils auront acquis une différence de marche δ telle que

$$(9) \qquad \delta = u\left(\frac{1}{w'} - \frac{1}{w''}\right).$$

Telle est l'équation fondamentale de la surface isochromatique. Jusqu'ici les vitesses étaient celles des ondes planes interférentes, mais comme nous savons qu'il est indifférent de calculer le retard sur les ondes ou sur les rayons, et que maintenant nous avons avantage à changer de méthode, nous désignerons par w' et w'' les vitesses des deux rayons qui suivent le même chemin dans le cristal. Ce sont, par conséquent, les rayons vecteurs des deux nappes de la surface de l'onde. Si donc on suppose la surface de l'onde centrée sur le point O, il faudra mesurer les deux rayons vecteurs correspondant à une direction donnée, prendre la différence de leurs inverses, diviser le retard donné par cette différence, et l'on aura le rayon vecteur de la surface isochromatique.

En prenant pour axes coordonnés les trois axes d'élasticité du cristal, en désignant par w le rayon vecteur de la surface de l'onde, par l, m, n les angles de ce rayon vecteur avec les trois axes, et par α, β, γ les trois indices principaux, on sait que l'équation polaire de la surface de l'onde est

$$\frac{\cos^2 l}{\alpha^2 w^2 - 1} + \frac{\cos^2 m}{\beta^2 w^2 - 1} + \frac{\cos^2 n}{\gamma^2 w^2 - 1} = 0.$$

En la développant, on la met facilement sous la forme

suivante :

$$\frac{1}{\omega^4} - \frac{1}{\omega^2}\left[(\gamma^2+\beta^2)\cos^2 l + (\gamma^2+\alpha^2)\cos^2 m + (\beta^2+\alpha^2)\cos^2 n\right]$$
$$+ \gamma^2\beta^2\cos^2 l + \gamma^2\alpha^2\cos^2 m + \beta^2\alpha^2\cos^2 n = 0.$$

$\frac{1}{\omega'}$ et $\frac{1}{\omega''}$ étant les deux racines de même signe de cette équation, la somme de leurs carrés est représentée par le coefficient du second terme, et le produit de leurs carrés par le terme tout connu. Ainsi :

$$\frac{1}{\omega'^2} + \frac{1}{\omega''^2} = (\gamma^2+\beta^2)\cos^2 l + (\gamma^2+\alpha^2)\cos^2 m + (\beta^2+\alpha^2)\cos^2 n,$$

$$\frac{1}{\omega'^2\omega''^2} = \gamma^2\beta^2\cos^2 l + \gamma^2\alpha^2\cos^2 m + \beta^2\alpha^2\cos^2 n.$$

On aura donc l'équation polaire de la surface isochromatique si l'on parvient à mettre en évidence ces quantités dans l'équation (9), ce qu'on obtient immédiatement en l'élevant deux fois au carré, car elle devient alors

$$\left[u^2\left(\frac{1}{\omega'^2} + \frac{1}{\omega''^2}\right) - \delta^2\right]^2 = \frac{4u^4}{\omega'^2\omega''^2}.$$

Les coordonnées polaires se prêteraient ici plus difficilement à la discussion que les coordonnées rectilignes, mais le passage des premières aux secondes se fera sans difficulté ; car en désignant par x, y, z les coordonnées rectilignes de la surface rapportée aux trois axes d'élasticité, on a évidemment :

$$u^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$
$$x = u\cos l,$$
$$y = u\cos m,$$
$$z = u\cos n.$$

En introduisant ces relations dans l'équation précédente après y avoir fait préalablement les substitutions indiquées,

on obtient pour l'équation générale de la surface isochromatique :

$$(10)\quad \begin{cases} [(\beta^2+\gamma^2)x^2+(\alpha^2+\gamma^2)y^2+(\alpha^2+\beta^2)z^2-\delta^2]^2 \\ =4(x^2+y^2+z^2)(\beta^2\gamma^2x^2+\alpha^2\gamma^2y^2+\alpha^2\beta^2z^2). \end{cases}$$

La surface isochromatique est donc du quatrième degré, comme la surface de l'onde dont elle dérive. Les franges sont donc en général des courbes du quatrième degré.

L'équation de la surface étant homogène en x, y, z et δ, on voit que toutes les surfaces isochromatiques correspondant aux diverses valeurs du retard sont semblables, et pourront être construites toutes au moyen d'une seule. Ainsi, par exemple, les *fig.* 14 et 15 représentent à l'échelle $\frac{1}{4}$ les modèles en plâtre de la surface isochromatique dans un cristal à un axe et dans un cristal à deux axes pour un retard égal à 1 millimètre, c'est-à-dire pour $\delta = 1^{mm} = 2000\,\lambda$; cette surface donnera donc la 2000e frange. Pour avoir celles qui donneront la 1re, la 2e,..., la $n^{ième}$, on réduira tous les rayons vecteurs de cette surface dans le rapport de 2000 à 1, à 2,..., à n, ou généralement dans le rapport de 1 millimètre à $n\lambda$, et on aura toutes les surfaces isochromatiques, qu'il faudra supposer centrées autour du point O sur la première face du cristal. La seconde face du cristal les coupera suivant des lignes qui seront les courbes isochromatiques.

Pour avoir ces lignes, on coupera le modèle de la surface par un plan parallèle à la seconde face du cristal, et distant du centre d'un nombre de millimètres égal à $\frac{e}{n\lambda}$, n étant l'ordre de la frange cherchée. On obtiendra une certaine section qu'on réduira dans le rapport de 1 millimètre à $n\lambda$, et on aura en vraie grandeur la courbe isochromatique qui est sur la seconde face du cristal.

C'est cette courbe que la frange reproduit sur l'écran après qu'elle a été amplifiée par la réfraction. Si donc on

veut avoir la frange en vraie grandeur en supposant que la courbe isochromatique ait été grossie G fois, on fera sur le modèle en plâtre l'opération que voici : *On le coupera par un plan parallèle aux faces du cristal et distant du centre d'un nombre de millimètres égal à* $\frac{e}{n\lambda}$, *et on réduira la section trouvée dans le rapport de* 1 *millimètre à* $nG\lambda$. Ce tracé est tellement simple, qu'on pourrait l'effectuer au moyen d'un pantographe.

Parmi ces franges il en est une singulière, c'est celle d'ordre zéro, c'est-à-dire celle qui correspond à un retard nul. La surface isochromatique doit dans ce cas se réduire aux axes optiques du cristal, et en effet si on pose $\delta = 0$ dans son équation, elle devient

$$[(\gamma^2 - \beta^2)x^2 - (\beta^2 - \alpha^2)z^2]^2$$
$$+ y^2[(\gamma^2 - \alpha^2)^2 y^2 + 2(\gamma^2 - \beta^2)(\gamma^2 - \alpha^2)x^2 + 2(\gamma^2 - \alpha^2)(\beta^2 - \alpha^2)z^2] = 0.$$

Comme on a toujours $\alpha < \beta < \gamma$, cette équation ne peut être satisfaite que si

$$(11) \qquad y = 0 \quad \text{et} \quad z = x\sqrt{\frac{\gamma^2 - \beta^2}{\beta^2 - \alpha^2}}.$$

Ces deux équations sont celles de deux droites situées dans le plan des xz et qui font avec l'axe des x un angle dont la tangente est égale à $\sqrt{\frac{\gamma^2 - \beta^2}{\beta^2 - \alpha^2}}$. Ces deux droites sont précisément les deux axes optiques ou les lignes parcourues avec la même vitesse par tous les rayons. Elles ont pour propriété géométrique de passer par les points d'intersection du cercle de rayon b et de l'ellipse d'axes a et c qui forment la section principale de la surface de l'onde par le plan des xz.

Pour trouver les propriétés géométriques de la surface isochromatique qui nous permettront de la construire, il

me paraît convenable d'étudier séparément les cristaux à un axe et les cristaux à deux axes.

IV. — Surface isochromatique des milieux a un axe.

Les cristaux à un axe sont caractérisés analytiquement par l'égalité de deux des trois indices α, β et γ. Si donc on pose $\beta = \gamma = m$ (indice ordinaire) et $\alpha = m'$ (indice extraordinaire), l'équation de la surface isochromatique devient :

$$(12)\quad (m'^2 - m^2)^2(y^2+z^2)^2 - 2\delta^2(m'^2+m^2)(y^2+z^2) - 4m^2\delta^2x^2 + \delta^4 = 0.$$

On voit tout d'abord que cette surface est de révolution autour de l'axe des x ou autour de l'axe unique du cristal, et que la section méridienne génératrice est

$$(13)\quad (m'^2 - m^2)^2y^4 - 2\delta^2(m'^2+m^2)y^2 - 4m^2\delta^2x^2 + \delta^4 = 0.$$

On pouvait arriver directement à cette équation en remarquant que dans les cristaux uniaxes le retard est simplement

$$\delta = u\left(\frac{1}{w'} - m\right),$$

w' étant le rayon de l'ellipse extraordinaire donnée par la relation

$$m^2x^2 + m'^2y^2 = \frac{u^2}{w'^2}.$$

L'élimination de w' entre ces deux équations conduit à l'équation (13).

La *fig.* 4 représente en demi-grandeur la méridienne génératrice pour $\delta = 1$ millimètre dans un cristal qui aurait pour indices $m = 1{,}63$ et $m' = 1{,}58$. La courbe coupe l'axe des y à une distance $Y = \dfrac{\delta}{m' - m} = 20$ millimètres. A partir de son sommet B, elle s'éloigne d'abord de l'axe

des x, puis à une certaine distance elle change de courbure, elle n'a d'ailleurs pas d'asymptote.

La courbure autour du sommet B étant peu prononcée, un point M de la courbe pourra être assez loin de ce sommet sans avoir une ordonnée bien différente de Y, et cette remarque va nous permettre de représenter un arc notable de la courbe par une équation plus simple. En effet, si nous ajoutons et si nous retranchons à l'équation $(m'^2 - m^2)^2 Y^4$, nous pourrons mettre en évidence le facteur $y^4 - Y^4$, le décomposer en $y^2 - Y^2$ et $y^2 + Y^2$, et remplacer celui-ci par $2\,Y^2$. Si, en faisant cette substitution, on se rappelle que $Y = \frac{\delta}{m' - m}$, l'équation deviendra

$$m' y^2 - m x^2 = m' \frac{\delta^2}{(m' - m)^2}.$$

Cette équation représente une hyperbole presque équilatère, qui est à proprement parler l'*indicatrice* de la surface et qui peut remplacer la génératrice de cette surface dans le voisinage du cercle de gorge. La substitution est même légitime dans une étendue plus grande qu'on ne le croirait d'abord, ainsi qu'il résulte de la comparaison suivante :

x.	y de la courbe.	y de l'hyperbole.	Angle MOB.	Angle MO'B.
			° ′	° ′
0	20,00	20,00	0. 0	0. 0
5	20,60	20,60	13.39	45.14
10	22,02	22,40	24.26	84.52
20	25,55	28,50	38. 3	Imaginaire.

Si le cristal était taillé parallèlement à l'axe, l'angle MO'B serait l'angle d'émergence pour le rayon OM, d'où l'on voit que cet angle peut dépasser 45°, et par conséquent que le champ peut être supérieur à 90° sans qu'il y ait de différence notable entre la courbe et l'hyberbole. De là résulte cette remarque importante :

Si on ne s'écarte pas trop du cercle de gorge, *on peut prendre pour surface isochromatique des cristaux à un axe un hyperboloïde engendré par la révolution d'une hyperbole presque équilatère autour de l'axe du cristal.*

La *fig.* 14 représente au quart de grandeur naturelle la surface isochromatique du cristal que nous avons pris pour type, et pour un retard $\delta = 1$ millimètre. C'est cette surface que j'ai fait tourner en bois et mouler en plâtre. Quand on l'a dans les mains, on voit immédiatement que ses sections perpendiculaires à l'axe sont des cercles, que ses sections parallèles à l'axe sont à peu près des hyperboles, et que les sections obliques sont des courbes plus ou moins semblables à des courbes du second ordre. Toutes ces courbes qui donnent les franges des cristaux à un axe sont des courbes du quatrième degré; mais comme la surface ressemble à un hyperboloïde de révolution, ses sections ou les *franges* ressemblent aux sections de l'hyperboloïde, c'est-à-dire à des courbes du second degré.

La surface isochromatique fait connaître quelle est la forme générale des franges dans tous les cas; mais pour en avoir l'expression analytique et les lois, il faut chercher les équations des sections, et c'est ce que nous allons faire pour les deux cas principaux suivants :

Premier cas. *Lames perpendiculaires à l'axe.* — Une lame d'épaisseur e coupera la surface suivant un cercle de rayon ρ. On trouvera ce rayon en faisant $x = e$ et $y^2 + z^2 = \rho^2$ dans l'équation (12), ce qui donne

$$(m'^2 - m^2)^2 \rho^4 - 2\,\delta^2 (m'^2 + m^2)\,\rho^2 - 4\,m^2 \delta^2 e^2 + \delta^4 = 0.$$

Pour avoir une équation que l'on puisse comparer à l'équation (7), il faut résoudre celle-ci en ne gardant que la première puissance de δ, ce qui donne

$$\rho^2 = \frac{2\,m}{m'^2 - m^2} \cdot e\,\delta.$$

Tel est le rayon du petit cercle qui se trouve sur la deuxième face du cristal à l'endroit où les rayons interférents se présentent pour sortir. Le rayon R de la frange projetée sur l'écran à la distance D s'obtiendra par la relation

$$R = \rho \frac{D \tang i}{e \tang r} = m \frac{D}{e} \rho,$$

d'où

(14) $$R^2 = \frac{2m^3}{m'^2 - m^2} \cdot D^2 \frac{\delta}{e}.$$

cette équation ne diffère de l'équation (7) que par le changement insignifiant de $m'm^2$ en m^3. Elle conduit aux mêmes lois pour les anneaux des cristaux perpendiculaires.

Deuxième cas. *Lames parallèles à l'axe.* — Ici nous devons faire $z = e$ dans l'équation de la surface ou dans celle de l'hyperboloïde de révolution qui peut la remplacer. Cette substitution dans l'hyperboloïde donne

$$m'(y^2 + e^2) - mx^2 = m' \frac{\delta^2}{(m' - m)^2},$$

ou bien, si l'on désigne toujours par $\Delta = (m' - m)e$ le retard des rayons centraux,

$$m'y^2 - mx^2 = m'e^2\left(\frac{\delta^2}{\Delta^2} - 1\right).$$

Quand on ne considère que des franges peu éloignées de la frange centrale, δ n'est pas très-différent de Δ qui d'ailleurs contient dans ce cas un grand nombre de longueurs d'ondes. On peut donc remplacer $\frac{\delta}{\Delta} + 1$ par 2 et écrire

$$m'y^2 - mx^2 = 2m'e^2\left(\frac{\delta}{\Delta} - 1\right).$$

Telle est l'équation de la petite hyperbole qui est sur la seconde face du cristal. Les rayons qui la forment par leur

interférence émergent obliquement et vont peindre sur l'écran à la distance D une hyperbole plus grande de coordonnées X et Y telle que $\frac{x}{X} = \frac{y}{Y} = \frac{e \tang r}{D \tang i} = \frac{e}{mD}$. Son équation se trouvera donc en substituant ces valeurs de x et de y dans la précédente, ce qui donne

$$(15) \qquad m'Y^2 - mX^2 = 2m^2m'D^2\left(\frac{\delta}{\Delta} - 1\right).$$

Cette équation représente deux groupes d'hyperboles conjuguées presque équilatères, car leurs asymptotes font avec l'axe des x un angle dont la tangente $= \sqrt{\frac{m}{m'}}$, et qui par conséquent est voisine de l'unité.

Les hyperboles de l'ordre le moins élevé ou celles qui correspondent à $\delta < \Delta$ ont leurs sommets sur l'axe du cristal, et leurs demi-axes réels A ont pour carrés

$$A^2 = 2mm'D^2\left(1 - \frac{\delta}{\Delta}\right).$$

Les hyperboles d'un ordre plus élevé que la frange centrale ou celles qui correspondent à $\delta < \Delta$ ont leurs sommets sur la ligne perpendiculaire à l'axe, et leurs demi-axes B ont pour carré

$$B^2 = 2m^2D^2\left(\frac{\delta}{\Delta} - 1\right).$$

En comparant ces résultats avec ceux que nous avons trouvés dans la première partie, équation (8), on voit que les deux groupes de formules conduisent aux mêmes lois. Comme elles ne diffèrent que par le changement des deux indices m et m' qui sont toujours peu différents, on prévoit qu'elles doivent donner des résultats numériques peu différents. Pour nous en assurer, calculons les hyperboles projetées sur un écran à 1 mètre d'une lame de notre cristal type

ayant 5 millimètres d'épaisseur. Il faut faire dans nos formules

$$m = 1{,}63, \quad m' = 1{,}58, \quad e = 5^{\text{mm}},5, \quad \Delta = 500\lambda, \quad D = 1^{\text{m}},$$

et si l'on considère la dixième frange à partir de la frange centrale, on lui trouve pour axe

		Premier groupe, $\delta = 490\lambda$.	Second groupe, $\delta = 510\lambda$.
D'après l'équation	(8)..	$A = 0^{\text{m}},3260$	$B = 0^{\text{m}},3210$
»	(15).	0,3210	0,3260
»	(12).	0,3277	0,3276

Ces deux derniers nombres ont été trouvés en faisant successivement $y = 0$ et $x = 0$ dans l'équation générale (12); on a obtenu ainsi deux nombres a et b qui, multipliés par $m\frac{D}{e}$, ont donné les axes A et B des hyperboles projetées sur l'écran.

V. — Surface isochromatique des cristaux à deux axes.

Reprenons l'équation générale de la surface

$$[(\beta^2+\gamma^2)x^2+(\alpha^2+\gamma^2)y^2+(\alpha^2+\beta^2)z^2-\delta^2]^2$$
$$=4(x^2+y^2+z^2)(\beta^2\gamma^2x^2+\alpha^2\gamma^2y^2+\alpha^2\delta^2z^2).$$

Nous allons en chercher les propriétés géométriques et nous la construirons pour $\delta = 1$ millimètre et pour le mica dont les indices sont

$$\alpha = 1{,}58,$$
$$\beta = 1{,}61,$$
$$\gamma = 1{,}63.$$

Les figures suivantes correspondent à ces données et sont tracées à l'échelle $\frac{1}{2}$.

Nous savons déjà que la surface se réduit aux axes du cristal lorsque le retard $\delta = 0$. Ces axes font avec l'axe des x un angle θ tel que

$$\tang\theta = \sqrt{\frac{\gamma^2 - \beta^2}{\beta^2 - \alpha^2}}.$$

Dans notre mica $\theta = 39°\,27'$, et l'angle des axes $2\theta = 78°54'$.

La surface coupe les axes d'élasticité à des distances du centre qui sont :

Sur l'axe des x...... $X = \dfrac{\delta}{\gamma - \beta} = 50\,\delta$ pour le mica

» y...... $Y = \dfrac{\delta}{\gamma - \alpha} = 20\,\delta$ »

» z...... $Z = \dfrac{\delta}{\beta - \alpha} = 33\frac{1}{3}\,\delta$ » (*).

Les sections principales par le plan des xy et par le plan des yz sont deux courbes fermées (*fig.* 6 et 7). L'une de ces courbes est déprimée sur l'axe des y. Ce sera la première si l'on a $\beta^2 > \alpha\gamma$; ce sera la seconde si l'on a $\beta^2 < \alpha\gamma$. L'une de ces conditions est toujours remplie, et dans notre mica c'est la première.

La section principale par le plan de xz est la plus intéressante (*fig.* 5). Ce n'est plus une courbe fermée, mais une sorte d'hyperbole ayant quatre asymptotes faisant avec l'axe des x un angle dont la tangente est $\sqrt{\dfrac{\gamma^2 - \beta^2}{\beta^2 - \alpha^2}}$. Ces asymptotes sont donc parallèles aux axes OA du cristal.

(*) Outre ces solutions, on en trouve encore d'autres, telles que $X = \dfrac{\delta}{\gamma + \beta}$. Mais ces solutions sont étrangères à la question physique. Elles correspondent à l'équation

$$\delta = u\left(\frac{1}{w'} + \frac{1}{w''}\right).$$

Elles en sont écartées d'une quantité :

$$\rho = \frac{6\delta}{\sqrt{(\gamma^2 - 6^2)(6^2 - \alpha^2)}} = 20,445\,\delta.$$

Le tracé graphique de la courbe prouve en outre qu'elle s'approche très-rapidement de ses asymptotes.

La section par un plan passant par l'axe des y et par un axe optique donne deux lignes à courbure peu prononcée et qui ont également des asymptotes situées à la même distance ρ de l'axe.

L'existence de ces quatre asymptotes situées à la même distance de chaque axe et dans des plans rectangulaires indique un cylindre asymptote de la surface. Le calcul prouve en effet qu'elle a pour surfaces asymptotiques deux cylindres à base circulaire de rayon ρ et dont les axes sont précisément les axes optiques du cristal. Cette remarque permet de donner en peu de mots une idée générale de la forme de la surface.

La surface isochromatique des cristaux à deux axes ressemble à une croix de Saint-André dont les bras seraient cylindriques et dirigés suivant les axes optiques du cristal.

Pour la construire exactement, coupons-la par une série de plans perpendiculaires à l'axe des x, c'est-à-dire faisons successivement dans l'équation générale

$$\delta = 1 \quad \text{et} \quad x = 0,\ 10\delta,\ 20\delta,\ 30\delta,\ 40\delta,\ 50\delta,\ 60\delta,\ 80\delta.$$

Ces coupes sont représentées en demi-grandeur dans les *fig.* 7 à 12. Elles ont été tracées en grandeur naturelle sur des planchettes d'épaisseur convenable qui, découpées suivant ces courbes, puis recollées ensemble, ont fourni la surface représentée à l'échelle $\frac{1}{4}$ dans la *fig.* 15.

Cette surface montre à première vue que les sections par des plans perpendiculaires aux axes seront à peu près des

cercles, par des plans parallèles aux axes des sortes d'hyperboles, et par des plans perpendiculaires à l'une des bissectrices de l'angle des axes des espèces de lemniscates. Telles sont en effet les trois formes principales de franges que montrent les cristaux à deux axes. Notre surface permet également de les étudier analytiquement d'un peu plus près.

1° *Franges des lames perpendiculaires à l'un des axes.* — Nous savons que dès que la distance au centre est un peu grande, ce qui a lieu pour les premières franges, la section de la surface par un plan perpendiculaire à l'axe donne un cercle de rayon

$$\rho = \frac{\beta\delta}{\sqrt{(\gamma^2 - \beta^2)(\gamma^2 - \alpha^2)}}.$$

Les rayons lumineux qui ont interféré sur ce cercle sortent de la lame en se réfractant avec l'indice moyen β et projettent sur l'écran à la distance D un cercle de rayon $R = \beta \frac{D}{e} \rho$:

$$(16) \qquad R = \frac{\beta\delta}{\sqrt{(\gamma^2 - \beta^2)(\gamma^2 - \alpha^2)}} \cdot \frac{D.\delta}{c}.$$

En laissant de côté les lignes noires, on voit que les franges des lames perpendiculaires à l'axe sont des cercles dans les deux classes de cristaux (au moins quand on ne considère que les premiers anneaux dans les cristaux à deux axes). Mais la comparaison des équations (7) et (16) montre que le caractère analytique de ces cercles est bien différent; la quantité $\frac{\delta}{e}$ est proportionnelle au carré du rayon dans les cristaux à un axe, et au rayon lui-même dans les cristaux à deux axes. Cette différence théorique mériterait d'être étudiée expérimentalement.

2° *Franges des lames parallèles au plan des axes.* —

Cherchons d'abord la frange centrale ou celle qui correspond à $\delta = (\gamma - \alpha)e$. Faisons par conséquent $y = \frac{\delta}{\gamma - \alpha}$ dans l'équation générale, et nous trouverons pour le cristal qui nous sert de type, et pour $\delta = 1$,

$$4x^4 + 9z^4 - 12x^2z^2 + 1336(\alpha z^2 - \gamma x^2) = 0.$$

Les termes du quatrième degré étant très-petits par rapport à ceux du second, tant que x et z ne seront pas grands, la courbe sera représentée par l'équation du second degré

(17) $$\alpha z^2 - \gamma x^2 = 0,$$

d'où

$$z = x\sqrt{\frac{\gamma}{\alpha}} = 1,0157x = x \tan 45° 25'.$$

Cette équation représente deux droites à peu près rectangulaires, et ces deux droites elles-mêmes représentent la section de la surface jusqu'à une assez grande distance. Car si l'on fait $x = 10$ successivement dans les deux équations, on trouve

Par l'équation exacte..... $z = 9,94$
Par l'équation approchée.. $z = 10,16$

La courbe et la droite se confondent donc sensiblement jusqu'au point dont l'abscisse est 10; ce point est distant du centre du champ de 14,24; les rayons qui y arrivent du centre de la surface font avec la normale un angle dont la tangente est de $\frac{14,24}{20}$, c'est-à-dire un angle très-voisin de l'angle limite, ces rayons sortent de la lame sous un angle de 68° 55' avec la normale, embrassant ainsi un champ de plus de 137°. Ainsi on peut affirmer que dans toute l'étendue d'un champ de 90° la frange centrale ne diffère pas sensiblement des deux droites données par l'équa-

tion (23) et qui sont à peu près rectangulaires et à peu près également inclinées sur les deux axes des x et des z.

Autour de cette frange centrale viennent se grouper les franges latérales qu'on obtiendrait en coupant la surface par un plan distant du centre d'une quantité plus petite que $\frac{\delta}{\gamma - \alpha}$. Mais ce plan sécant doit toujours être mené très-près du sommet, car sans cela, à cause de la faible courbure de la surface, la section aurait tous ses points trop éloignés de l'axe des y, qui est ici normal à la lame, pour que les rayons lumineux correspondants puissent sortir du cristal. On fera donc dans l'équation générale

$$y = \frac{\delta}{\gamma - \alpha} - \varepsilon;$$

ε étant une quantité très-petite, on n'en gardera que les premières puissances. On trouvera ainsi une équation dont les termes du quatrième degré seront très-petits et pourront être négligés. Les coefficients des termes du second degré se composant de deux parties dont une a ε pour facteur, celle-ci pourra être négligée. Par ces approximations successives on trouvera l'*indicatrice* de la surface

$$\alpha z^2 - \gamma x^2 = \frac{2\alpha\gamma\delta\varepsilon}{\beta^2 - \alpha\gamma}.$$

Le retard δ étant positif ou négatif, cette équation représente deux groupes d'hyperboles conjuguées à peu près équilatères, car leurs asymptotes font avec l'axe des x un angle dont la tangente est $\sqrt{\frac{\gamma}{\alpha}}$ et par conséquent très-voisine de l'unité. L'un de ces groupes correspond aux valeurs positives de δ et a ses sommets sur l'axe de plus petite élasticité, l'autre correspond aux valeurs négatives de δ et a ses sommets sur l'axe des x ou sur l'axe de plus grande élasticité. Les hyperboles des deux groupes sont d'ailleurs de même ordre, c'est-à-dire qu'elles correspondent à des

valeurs du retard qui sont égales en grandeur absolue. A part cette différence purement théorique, les hyperboles des lames parallèles sont semblables dans les deux classes de cristaux ; celles du quartz, par exemple, ressemblent à celles des lames de gypse.

3° *Franges des lames perpendiculaires à l'une des bissectrices de l'angle des axes.* — Ces franges sont semblables à celles qui sont représentées dans les *fig.* 7 à 12 ; leur forme leur a fait donner le nom de *lemniscates*, quoiqu'elles ne jouissent pas de la propriété fondamentale de ce genre de courbes. Comme exemple de la construction des franges au moyen de la surface, nous allons tracer celles-ci pour un mica de $\frac{1}{8}$ de millimètre d'épaisseur, en les supposant projetées sur un écran placé à une distance telle, que la courbe isochromatique soit grossie 200 fois. Prenons $\lambda = 0^{mm},0005$, et alors nous aurons $e = 0^{mm},125 = 250\lambda$, et $G = 200$. Nous savons par la règle générale que, pour avoir la $n^{ième}$ frange, il faut couper notre surface à une distance égale à $\left(\frac{e}{n\lambda}\right)$, et réduire la section trouvée en prenant pour unité $nG\lambda$, le plan sécant étant d'ailleurs parallèle aux faces de la lame, c'est-à-dire dans ce cas-ci perpendiculaire à l'axe des x. D'après cela, nous tracerons les huit franges de la *fig.* 13 au moyen des données du tableau suivant :

Ordre de la frange n.	Distance du plan sécant $\frac{e}{n\lambda}$.	Rapport de similitude $nG\lambda$.
1	250^{mm}	0,1
2	125	0,2
3	83,3	0,3
4	62,5	0,4
5	50	0,5
6	41,7	0,6
7	35,7	0,7
8	31,2	0,8

Nous voyons d'abord que la cinquième frange ou la frange centrale s'obtiendra en coupant la surface à 50 millimètres et réduisant la section de moitié, ce qui donne précisément la courbe (*fig.* 10). Dans cette courbe nous avons marqué les pôles A ou les traces des axes sur le cristal.

La première frange se trouvera en coupant la surface à 250 millimètres, ce qui donne deux ellipses dont les grands axes seront OB et les petits ρ (*fig.* 5) ; on les réduira au dixième de leur grandeur et on tracera ces ellipses autour des points A. En réalité on les a construits avec la *fig.* 5, et on a réduit leurs axes au cinquième seulement, cette figure étant déjà elle-même à l'échelle $\frac{1}{2}$.

La deuxième frange aura pour rayon vecteur les 2 dixièmes de celui de la section de la surface par un plan distant de 125 millimètres, et comme la surface à cette distance se confond encore avec un cylindre, la section sera la même que précédemment, mais il faudra la tracer à une échelle double.

Il en est encore à peu près de même de la troisième frange correspondant à $x = 83\frac{1}{3}$.

Mais la quatrième s'éloignera déjà notablement de l'ellipse. Son axe des z se trouvera en coupant la *fig.* 5 par le plan 4 éloigné du centre de $62\frac{1}{2}$, et en prenant les $\frac{4}{5}$ de la section. Quant au petit axe, ce sera à très-peu près le petit axe de la première ellipse multiplié par 4.

La cinquième frange est exactement la courbe de la *fig.* 10.

La sixième frange se trouvera en coupant la courbe (*fig.* 5) par le sixième plan situé à une distance du centre égale à 41,7. Les ordonnées multipliées par $\frac{6}{5}$ seront les axes de la frange sur la ligne AA. L'axe perpendiculaire se trouvera en coupant par la même droite la courbe (*fig.* 6); enfin l'ordonnée de la courbe sur la ligne A ρ' sera $\frac{6}{5}$ du rayon ρ.

La septième et la huitième frange se construiront d'une

manière analogue au moyen des mêmes figures coupées par les droites marquées 7 et 8, et ainsi de suite.

Il résulte de cette construction que les soi-disant lemniscates des cristaux à deux axes sont à peu près équidistantes dans la partie qui est au delà des pôles.

RÉSUMÉ.

1° Si on suppose un foyer de lumière polarisée sur la première face d'un cristal, les rayons émanés de ce point pourront être partagés par couples de deux rayons qui parcourront le cristal sensiblement dans la même direction, et sortant parallèles produiront les franges par leur interférence.

2° Si dans chaque direction on marque le point que les deux rayons de chaque couple atteignent avec le même retard, le lieu de ces points est la *surface isochromatique*. Elle est coupée par la seconde face du cristal suivant une *courbe isochromatique*, semblable à la *frange* que les rayons émergents viennent peindre sur un écran parallèle à la lame cristallisée. De façon qu'on aurait toutes les franges que peut produire un cristal si l'on connaissait sa surface isochromatique.

3° La surface isochromatique est du quatrième degré, les franges sont donc des courbes du quatrième degré. Toutes les surfaces isochromatiques correspondant aux diverses valeurs du retard sont semblables. Dans le cas où le retard est nul, la surface se réduit aux axes du cristal.

4° La surface isochromatique des cristaux à un axe est à très-peu de chose près un hyperboloïde de révolution autour de l'axe du cristal, dont la méridienne est une hyperbole presque équilatère. Les franges des cristaux à deux axes sont donc à peu près des courbes du second degré, savoir : des *cercles* dans les cristaux perpendiculaires, des

hyperboles dans les cristaux parallèles, et des *arcs elliptiques ou hyperboliques* dans les cristaux obliques.

5° La surface isochromatique des cristaux à deux axes ressemble à une croix de Saint-André dont les bras seraient cylindriques et parallèles aux axes du cristal. Il en résulte que les franges sont : des *cercles* dans les cristaux perpendiculaires à l'un des axes, des *hyperboles* dans les cristaux parallèles au plan des axes, des courbes ressemblant à des *lemniscates* dans les cristaux perpendiculaires à l'une des bissectrices.

6° La surface isochromatique étant construite en bois ou en plâtre pour un retard de 1 millimètre, si on l'a en sa possession, et qu'on veuille tracer les franges que doit donner un cristal quelconque taillé d'une manière quelconque sous l'épaisseur de e millimètres, et en supposant que les courbes isochromatiques qui sont sur la deuxième face du cristal soient grossies G fois par leur projection sur l'écran, on trouvera la $n^{ième}$ frange par la double construction suivante : On coupera la surface par un plan parallèle aux faces du cristal, et distant du centre de $\frac{e}{n\lambda}$, puis on réduira la section dans le rapport de $nG\lambda$ à l'unité.

7° La surface isochromatique peut donc dans la théorie des franges rendre des services analogues à ceux que l'on a retirés de la surface de l'onde dans la théorie de la double réfraction.

APPENDICE.

Pour aider aux calculs de vérification et de construction, je réunis ici les valeurs numériques des coordonnées des différentes sections de la surface, pour un retard $\delta = 1$ millimètre.

I. *Surface isochromatique d'un cristal à un axe, dont l'indice ordinaire est* $m = 1,63$, *et l'indice extraordi-*

naire $m' = 1,58$. — L'axe de révolution ou l'axe du cristal est l'axe des x (*fig.* 4 à l'échelle $\frac{1}{2}$).

0	10	20	30	40	50	60	80	100
20	22,02	25,55	29,00	32,20	35,14	37,88	42,86	47,34

II. *Surface isochromatique d'un cristal à deux axes, dont les indices principaux sont* $\alpha = 1,58$, $6 = 1,61$, $\gamma = 1,63$. — Les axes coordonnés sont les axes d'élasticité, l'angle des axes optiques $2\theta = 78°,54$; le rayon du cylindre asymptote $\rho = 20,445$.

1° *Section par le plan des axes ou des xz* (*fig.* 5, échelle $\frac{1}{2}$).

=	0	10	20	30	40	50	60	80	100
=	33,33	36,46	43,13	50,84	58,89	67,06	75,27	91,76	108,26
=	»	»	»	»	»	0	17,90	36,87	54,17

2° *Section par le plan* yOA.

$a =$	0	10	20	30	40	50	100
$y =$	20	20,07	20,21	20,29	20,32	20,36	20,40

2° *Section par le plan des xy* (*fig.* 6, échelle $\frac{1}{2}$).

$x =$	0	10	20	30	40	50
$y =$	20	20,30	20,26	18,65	14,57	0

4° *Sections parallèles au plan des xy* (*fig.* 7 à 12, échelle $\frac{1}{2}$). Tableau des y pour

	$x=0$.	$x=10$.	$x=20$.	$x=30$.	$x=40$.	$x=50$.	$x=60$.	$x=80$.	$x=100$.
= 0	20	20,30	20,26	18,65	14,57	0	»	»	»
10	19,40	20,00	20,44	19,49	16,46	9,26	»	»	»
20	16,79	18,12	19,90	20,42	19,24	15,76	6,99	»	»
30	9,42	12,78	17,12	19,68	20,43	19,37	16,00	»	»
40	»	»	9,33	16,14	19,34	20,44	19,63	9,29	»
50	»	»	»	5,02	15,01	18,90	20,41	17,27	»

	$x=0.$	$x=10.$	$x=20.$	$x=30.$	$x=40.$	$x=50.$	$x=60.$	$x=80.$	$x=$
$z=60$	»	»	»	»	»	13,70	18,37	20,14	12
70	»	»	»	»	»	»	12,12	20,06	18
80	»	»	»	»	»	»	»	16,89	20
90	»	»	»	»	»	»	»	7,27	19
100	»	»	»	»	»	»	»	»	14

NOTE SUR LA CONSTITUTION DES ACIDES DU PHOSPHORE;

PAR M. AD. LIEBEN.

L'objet de cette Note est de faire remarquer quelques relations très-simples que les acides du phosphore présentent entre eux et qui deviennent évidentes aussitôt qu'on remplace les formules usitées par celles que je vais proposer. En laissant de côté en attendant l'acide pyrophosphorique, on verra qu'on peut faire dériver tous les autres acides du phosphore d'un seul et même radical, radical triatomique *phosphoryle* PΘ, qu'on admet généralement pour l'acide phosphorique ordinaire et pour les dérivés immédiats de ce dernier.

En effet, le radical PΘ une fois admis, on peut prévoir, au point de vue de la théorie, un grand nombre de combinaisons, dont beaucoup ont déjà été réalisées par l'expérience. Ainsi il pourrait exister un hydrure de phosphoryle $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{P\Theta} \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$, combinaison analogue au chlorure de phospho-

ryle $\left\{\begin{array}{c}\mathrm{P}'''\Theta \\ \mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl}\end{array}\right\}$, et des combinaisons intermédiaires $\left\{\begin{array}{c}\mathrm{P}'''\Theta \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{Cl}\end{array}\right\}$

et $\left\{\begin{array}{c}\mathrm{P}'''\Theta \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl}\end{array}\right\}$.

Lorsqu'on fait réagir $\mathrm{P}\Theta\mathrm{Cl}^3$ sur l'eau, l'alcool, l'ammoniaque, etc., les 3 atomes de chlore sont remplacés par $3(\mathrm{H}\Theta)$, $3(\mathrm{H}^2\mathrm{N})$, etc., et l'on obtient, comme on sait, des phosphates, des phosphamides, etc., combinaisons qui se rapportent au radical triatomique $\mathrm{P}\Theta$. Quel sera maintenant le résultat si l'on soumet les composés $\mathrm{P}\Theta\mathrm{H}\mathrm{Cl}^2$ et $\mathrm{P}\Theta\mathrm{H}^2\mathrm{Cl}$ aux mêmes réactions?

Évidemment dans ce cas encore chaque atome de chlore va être remplacé par $\mathrm{H}\Theta$, $\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\Theta$, $\mathrm{H}^2\mathrm{N}$, etc., et l'on obtiendra des combinaisons qui se rapportent, dans le premier cas, au reste ou radical diatomique $\mathrm{P}\Theta\mathrm{H}$, et, dans le second cas, au radical monoatomique $\mathrm{P}\Theta\mathrm{H}^2$. On peut exprimer la même chose en rapportant ces combinaisons au radical triatomique $\mathrm{P}\Theta$, des trois unités de combinaison duquel une ou deux se trouvent saturées par l'hydrogène. Ainsi, sans introduire une nouvelle hypothèse et seulement en tirant les conséquences de l'admission d'un radical triatomique $\mathrm{P}\Theta$ (1), on arrive à cette conclusion qu'il doit exister

---

(1) Je ferai remarquer à cette occasion que, si je parle d'un radical phosphoryle en basant toutes les déductions là-dessus, ce n'est pas que j'admette l'existence véritable d'un groupe moléculaire $\mathrm{P}\Theta$, dont les atomes soient liés ensemble par une affinité particulièrement forte. En comparant entre eux un grand nombre de composés du phosphore, notamment l'acide phosphorique et ses dérivés, on s'aperçoit qu'ils renferment en commun le groupe $\mathrm{P}\Theta$, qui reste intact dans toutes les réactions, qui servent à les transformer l'un dans l'autre. Sans faire une hypothèse sur

des combinaisons (pourvu que les conditions dans lesquelles ces substances peuvent exister, soient réalisables) ayant les formules rationnelles :

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta, H \\ H^2\end{matrix}\right\} \Theta^2 \quad \text{et} \quad \left\{\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta, H^2 \\ H\end{matrix}\right\} \Theta.$$

La première de ces formules représente l'*acide phosphoreux,* la seconde l'*acide hypophosphoreux*. Ces formules rendent parfaitement compte du fait que ces deux acides renferment 3H, dont deux dans l'acide phosphoreux et un dans l'acide hypophosphoreux sont remplaçables par les métaux.

Dans l'ancienne théorie de Berzelius où l'acide phosphoreux était représenté par $3HO, PO^3$, l'acide hypophosphoreux par $3HO, PO$; ce fait ne pouvait pas être expliqué d'une manière satisfaisante. C'est M. Wurtz qui, dans son Mémoire remarquable sur la constitution des acides du phosphore, en a reconnu le premier la véritable nature. Et tout bien considéré, ce n'est qu'une petite modification que je viens apporter à sa manière de voir. M. Wurtz représente l'acide hypophosphoreux par la formule rationnelle

$$HO, PH^2O^3,$$

l'acide phosphoreux par

$$2HO, PHO^4;$$

et il admet comme probable que PH^2 est le radical de l'acide hypophosphoreux, PH celui de l'acide phosphoreux.

---

l'existence isolée de ce groupe, il est bon de lui donner un nom pour faciliter l'exposition des réactions dans lesquelles il apparaît. Le phosphoryle $P\Theta$ doit être triatomique, puisque P dans la plupart de ses combinaisons est pentatomique et que Θ est diatomique.

Il me semble que les formules que j'ai proposées en haut offrent les mêmes avantages et sont peut-être plus simples, vu que l'on admet actuellement pour un grand nombre de composés du phosphore le radical phosphoryle $P\Theta$.

Quant à l'acide phosphoreux, on pourrait aussi le considérer comme un acide tribasique $\left.\begin{matrix} P \\ H^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3$, depuis que M. Railton a réussi à préparer un phosphite triéthylique. Il me semble cependant que ce fait ne prouve rien contre la formule

$$\left.\begin{matrix} \overset{'''}{P}\Theta,H \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2,$$

puisqu'on peut fort bien concevoir que H, dans le groupe $P\Theta,H$, peut être remplacé par C^2H^5, l'éthyle offrant tant d'analogie avec l'hydrogène. Toujours faudra-t-il convenir que le troisième atome d'hydrogène se trouve dans une position un peu différente de celle des deux autres atomes d'hydrogène, puisqu'on n'a pas encore pu le remplacer par des métaux. C'est parce qu'elle exprime cette différence dans la position des différents atomes d'hydrogène que la formule rationnelle

$$\left.\begin{matrix} \overset{'''}{P}\Theta,H \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

me semble devoir être préférée à

$$\left.\begin{matrix} P \\ H^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3.$$

L'acide métaphosphorique peut être envisagé d'une manière analogue, seulement les 2 atomes d'hydrogène, qui dans l'acide hypophosphoreux se trouvent combinés à $P\Theta$, sont remplacés par Θ dans l'acide métaphosphorique. Sa

formule rationnelle devient alors

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{P}}\Theta,\Theta\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

La formule de l'acide pyrophosphorique doit être doublée si l'on admet $\Theta = 16$; d'ailleurs l'existence de combinaisons, comme par exemple $\left\{\begin{matrix}2\mathrm{MnO}\\ \mathrm{NaO}\\ \mathrm{H^4NO}\end{matrix}\right\}2^b\mathrm{PO^5} + 6\mathrm{HO}$, est aussi favorable à l'opinion déjà souvent exprimée que l'acide pyrophosphorique est un acide tétrabasique. Avant que l'expérience ait fixé davantage les idées sur la nature de cet acide, il semble inutile de proposer une formule rationnelle.

En adoptant les formules proposées plus haut pour les acides du phosphore, on est frappé de l'analogie que ces composés présentent avec certaines combinaisons de la chimie organique. Un coup d'œil sur le tableau suivant va le démontrer :

$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{P}}\Theta\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\Theta^3,$ Acide phosphorique.	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}^3\overset{'''}{\mathrm{H}}{}^5\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\Theta^3,$ Glycérine.
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{P}}\Theta\\ \mathrm{Cl^3}\end{matrix}\right\},$ Oxychlorure de phosphore.	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}^3\overset{'''}{\mathrm{H}}{}^5\\ \mathrm{Cl^3}\end{matrix}\right\},$ Trichlorhydrine.
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{P}}\Theta,\mathrm{H}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2,$ Acide phosphoreux.	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}^3\overset{'''}{\mathrm{H}}{}^5,\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta^2,$ Glycol propylique.

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta, H^2 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$$

Acide hypophosphoreux.

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C^3}H^5, H^2 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$$

Alcool propylique.

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta, \Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$$

Acide métaphosphorique.

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C^3}H^5, \Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$$

Acide propionique.

La différence principale est que $P\Theta$ est un radical plus électronégatif que C^3H^5, que par conséquent l'hydrogène typique dans les dérivés du premier radical dans la généralité des cas ne peut être remplacé que par des métaux.

Je remarquerai en terminant que je suis loin de croire que les idées que je viens d'exposer renferment la dernière solution du problème de la constitution des acides du phosphore. Avant qu'une théorie satisfaisante sous tous les rapports puisse être proposée, il faudra encore éclaircir par l'expérience bien des parties obscures dans l'histoire des combinaisons du phosphore. Ainsi les combinaisons de l'acide pyrophosphorique, les différentes modifications isomériques de l'acide métaphosphorique, les combinaisons du phosphore avec le soufre et les combinaisons de ces derniers composés avec les sulfobases, si remarquables que soient les recherches qui ont été faites jusqu'à présent dans cette direction, demandent encore bien des efforts d'expérimentation avant qu'on puisse être satisfait de l'état de nos connaissances à cet égard. Mon intention, en exposant les idées que j'ai énoncées en haut, a été seulement de signaler quelques relations très-simples et quelques analogies avec les combinaisons de la chimie organique, qui peut-être ont échappé jusqu'à présent à l'attention des chimistes.

LETTRE A M. DUMAS.

Reims, le 20 mars 1861.

Monsieur et très-honoré maître,

L'action de l'oxygène sur le vin présente des faits que vous trouverez sans doute dignes d'être pris en considération dans la difficile étude des fermentations.

Le vin peut rester au contact de l'oxygène pur pendant plusieurs mois sans produire la plus légère trace d'acide acétique ou d'un composé nouveau.

Une pression de 8 atmosphères ne modifie en rien son inactivité.

L'expérience a été faite dans l'appareil que j'ai proposé pour régler le travail des vins mousseux dans mon ouvrage intitulé : *Indications théoriques et pratiques sur le travail des vins, etc.*

Du vin de Champagne composé des vins de plusieurs crus de premier ordre et amené au bout de plusieurs années à ne plus donner le moindre dépôt, ce qui est fort important, a été introduit le 10 août 1858 dans l'appareil, et on y a foulé, par l'action de la pompe, assez d'oxygène pur pour produire, après l'absorption, une pression de 8 atmosphères. L'appareil a été conservé jusqu'au 4 juillet 1859, époque à laquelle la pression, qui avait diminué d'une manière régulière, était encore de $2^{atm},6$. La diminution provenait non pas d'une absorption, mais d'une très-légère fuite inévitable en pareil cas. La puissance acide n'avait pas augmenté.

Le gaz restant était de l'oxygène pur sans acide carbonique.

Le vin était mousseux, autant que beaucoup d'espèces de vin de Champagne, et dégageait de l'oxygène pur, rallu-

mant les bougies avec la petite explosion connue et ne renfermant que des traces d'acide carbonique dont il avait été impossible de débarrasser le vin avant l'expérience, même en le tenant dans un vide de $4^{cm},8$ mercure à côté d'une forte solution de potasse.

Le vin ne résiste pas aussi bien quand il est plus jeune ou, pour parler plus exactement, lorsqu'il peut encore donner des dépôts pendant sa conservation. Toutefois on peut même en pareil cas le garder longtemps sans que l'oxygène se change en acide carbonique. Il se fait un peu d'acide acétique. On ne saurait préciser bien exactement les conditions et la durée de la conservation : mais l'absence de dépôt m'a toujours paru la garantie certaine d'intégrité.

Le vin chargé d'oxygène ne change pour ainsi dire pas de goût; mais il produit, peu de temps après qu'on l'a bu, une chaleur très-sensible, comme les meilleurs vins vieux, et une sensation de bien-être générale et bien caractérisée sans être très-intense.

Le médecine ne pourrait-elle pas tirer un parti utile de cette boisson si simple?

A côté de l'oxygène qui avait été préparé au moyen du chlorate de potasse, j'ai dû examiner l'ozone. Plusieurs litres du gaz de la pile obtenu tantôt avec un petit nombre, tantôt avec une vingtaine ou une cinquantaine d'éléments Bunsen, ont été foulés dans du vin de la même pièce que celui dont il a été parlé plus haut, et, même sous une pression de plusieurs atmosphères, il n'y a pas eu d'altération.

J'ai aussi examiné la production d'une *eau gazeuse* d'oxygène. Malgré sa faible solubilité, l'oxygène foulé dans l'eau ordinaire à 6 ou 8 atmosphères donne une liqueur gazeuse qui mousse bien d'abord et laisse dégager assez d'oxygène pour rallumer dix ou quinze fois une bougie ou une allumette presque éteinte. La mousse *tombe* presque immédiatement.

Cette eau n'a pas de goût sensible. Elle ne produit en

une fois aucune sensation notable ; mais il m'a semblé, en continuant de la boire pendant plusieurs jours, éprouver une amélioration réelle de la respiration et même de la digestion. Je soumets fort humblement cette appréciation à qui de droit.

La préparation en grand de l'eau et du vin chargés d'oxygène n'offre aucune difficulté. On recueille l'oxygène dans un gazomètre : une pompe aspirante et foulante prend le gaz dans ce réservoir et le conduit (au travers de deux cylindres pleins, le premier de charbon imbibé de soude caustique, et le second de charbon ordinaire en grains) dans un condenseur où on le presse à 10 ou 15 atmosphères. Du condenseur on le fait passer dans le liquide en utilisant un appareil Savaresse, étamé si le liquide est de l'eau, argenté si l'on veut préparer du vin ou d'autres liqueurs acides.

Le jeu d'une pompe n'est pas du tout gêné par l'action que l'oxygène peut exercer sur l'huile, surtout lorsqu'il est comprimé à 15 atmosphères. Pour peu que la pompe ait une masse considérable et qu'on fasse jouer le piston avec lenteur, il n'y a pas le moindre échauffement et l'huile reste douce. L'oxygène qui la traverse ne prend aucune odeur et n'en donnerait aucune au vin, même quand il ne traverserait pas la colonne de charbon interposée entre le gazomètre et le condenseur.

Il ne faut que quelques instants, quelques secousses du cylindre pour amener la saturation de l'eau ou du vin.

J'ai fait quelques expériences avec du protoxyde d'azote. Le gaz a été préparé avec de l'azotate d'ammoniaque bien exempt de chlorure (1), et aussi pur que possible. Le vin chargé de ce gaz paraît doué à un haut degré de la faculté de reproduire les effets d'hilarité attribués au gaz lui-même.

---

(1) *Voir* ma Note insérée dans les *Comptes rendus*, 2e semestre 1851, p. 401.

Un demi-verre de vin saturé à 6 atmosphères les occasionne, et nous n'avons pas poussé plus loin la dose, par une prudence qui sera comprise.

Veuillez agréer, Monsieur et cher maître, l'assurance de mes meilleurs sentiments.

E. Maumené.

MÉMOIRE SUR L'ACIDE LACTIQUE;

Par MM. Ad. WURTZ et Ch. FRIEDEL.

La formation de l'acide lactique par l'oxydation directe du propylglycol a suggéré à l'un de nous (1) l'idée qu'on pouvait admettre dans cet acide l'existence d'un radical diatomique, le lactyle $(C^3H^4O)''$ dérivé du propylène $(C^3H^6)''$ par oxydation, comme l'acétyle (C^2H^3O) dérive de l'éthyle (C^2H^5). L'acide lactique a été envisagé, en conséquence, comme un acide diatomique de la forme

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)''\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2.$$

Les recherches que nous allons exposer fortifient ce point de vue. Elles ont fait découvrir de nouvelles propriétés du radical lactyle, propriétés dignes d'intérêt et en rapport avec celles d'autres radicaux diatomiques.

I. Éthers lactiques. — L'un de nous a décrit il y a quelque temps dans ces *Annales* (2) le lactate diéthylique

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 161.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 161.

$\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)''\\(C^2H^5)'^2\end{matrix}\right\}O^2$ et l'acide éthyl-lactique $\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)'\\(C^3H^4O)''\\H\end{matrix}\right\}O^2$ qui se forme lorsque l'éther neutre est décomposé par la potasse. Mais il existe un autre éther lactique neutre comme le lactate diéthylique et isomérique avec l'acide éthyl-lactique. C'est l'éther lactique découvert par M. Strecker et que ce chimiste a obtenu en distillant le lactate de chaux avec le sulfovinate de potasse. Il en a exprimé la composition par la formule

$$C^6H^{10}(C^2H^5)^2O^6,$$

qu'on peut écrire

$$\left.\begin{matrix}H\\(C^3H^4O)''\\(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O^2.$$

Nous nous sommes assurés que ce composé se forme avec la plus grande facilité lorsqu'on fait chauffer pendant quelques heures dans des tubes scellés à 170° de l'acide lactique sirupeux avec de l'alcool absolu.

On soumet le produit de la réaction à la distillation fractionnée et on recueille ce qui passe entre 150° et 160°. Cette portion étant soumise à une nouvelle rectification on obtient un liquide neutre, bouillant à 156° sous la pression de $0^m,753$ et possédant une densité de 1,0542 à 0° et de 1,042 à 13°. C'est le lactate monoéthylique, ainsi que le démontre l'analyse suivante :

$0^{gr},3325$ de matière ont donné 0,268 d'eau et 0,615 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie
Carbone.........	50,44	50,84
Hydrogène......	8,95	8,47
Oxygène.........	»	40,69
		100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^5H^{10}O^3 = \left.\begin{matrix} C^3H^4\ O \\ C^2H^5, H \end{matrix}\right\} O^2,$$

qui est confirmée par la densité de vapeur du produit. Cette densité a été trouvée égale à 4,14. Elle a été déduite des données suivantes :

Excès de poids du ballon.......	0gr,4310
Température du bain..........	222°
Température de la balance......	15°
Baromètre...................	751,8
Capacité du ballon.............	249cc
Air restant..................	0

La densité théorique déduite de la formule

$$C^5H^{10}O^3,$$

correspondant à 2 volumes est égale à 4,07.

L'eau dissout le lactate monoéthylique en toutes proportions, mais le décompose déjà à froid en acide lactique et en alcool, ainsi que M. Strecker l'a déjà indiqué.

Transformation du lactate monoéthylique en lactate diéthylique. — Le potassium se dissout dans le lactate monoéthylique en dégageant de l'hydrogène et en formant le composé

$$\left.\begin{matrix} K \\ (C^3H^4O)'' \\ (C^2H^5)' \end{matrix}\right\} O^2,$$

isomérique avec l'éthyl-lactate de potasse. Ce corps constitue une masse visqueuse. Lorsque, après l'avoir dissous dans l'alcool absolu, on le traite par l'iodure d'éthyle, il se forme de l'iodure de potassium et du lactate diéthylique. La réaction s'accomplit déjà à la température ordinaire. On la complète en chauffant le mélange à 100° dans un tube

scellé. Pour isoler le lactate diéthylique on ajoute de l'eau au produit de la réaction, on sépare la couche éthérée qui se forme, et on la soumet à la distillation fractionnée. Le lactate diéthylique passe entre 150° et 160°.

Le liquide recueilli entre ces limites de température, dans une première opération, a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr, 1845 de matière ont donné 0,1605 d'eau et 0,3865 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience I.	Théorie.
Carbone......	57,13	57,53
Hydrogène....	9,66	9,58
Oxygène......	»	32,89
		100,00

Dans une seconde opération on a recueilli ce qui a passé de 152° à 158°.

0gr,2735 de ce produit ont donné à l'analyse 0,229 d'eau et 0,554 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience II.	Lactate diéthylique.	Lactate monoéthylique.
Carbone.....	55,24	57,53	50,84
Hydrogène..	9,30	9,58	8,47

Ces nombres font voir que le produit analysé renfermait du lactate monoéthylique. On s'en est assuré en le décomposant par la chaux. Le lactate diéthylique a donné de l'éthyl-lactate de chaux, et le lactate monoéthylique du lactate. Ce mélange de sels a été repris par l'alcool absolu; la solution évaporée a laissé un résidu qui a été soumis à l'analyse.

$0^{gr},212$ de matière séchée à 120° et brûlée dans une nacelle de platine au milieu d'un courant d'oxygène ont donné 0,119 d'eau et 0,286 d'acide carbonique, auxquels il faut ajouter 0,030 d'acide carbonique qui sont restés en combinaison avec la chaux dans la nacelle de platine. Transformée en sulfate, cette chaux en a donné 0,111.

En centièmes :

Carbone.......	40,65
Hydrogène	6,23
Calcium.......	15,37

Cette analyse indique un mélange de 71,78 pour 100 d'éthyl-lactate de chaux et de 28,22 pour 100 de lactate de chaux. En effet, un tel mélange donnerait

Carbone......	40,65
Hydrogène....	6,00
Calcium.......	15,64

L'éther qui a été transformé en ce mélange d'éthyl-lactate et de lactate de chaux était donc lui-même un mélange de lactate diéthylique et de lactate monoéthylique, dans les proportions indiquées ci-dessus. Un pareil mélange devrait donner à l'analyse

Carbone......	55,60
Hydrogène....	9,26

On voit que ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux qui ont été obtenus dans l'analyse II.

En résumé, les expériences précédemment décrites démontrent d'une manière évidente, ce nous semble, que l'on peut convertir le lactate monoéthylique en lactate diéthylique. L'isomère du lactate monoéthylique, l'acide éthyllactique, peut subir une transformation analogue. On sait

que M. Boutlerow (1) a réussi à obtenir du lactate diéthylique en traitant l'éthyl-lactate d'argent par l'iodure d'éthyle.

Ces réactions font ressortir clairement les rapports qui existent entre les divers éthers lactiques. Deux de ces composés, l'acide éthyl-lactique et le lactate monoéthylique, offrent un des plus curieux exemples d'isomérie. Ils sont formés par le même acide ; ils renferment tous deux un seul groupe éthylique, et pourtant l'un est un acide énergique, l'autre est parfaitement neutre. Mais ce cas d'isomérie n'est pas de ceux qui échappent à toute interprétation rationnelle. Pour s'en rendre compte, il suffit de se rappeler le rôle différent que jouent les 2 atomes d'hydrogène typique dans l'acide lactique. L'un d'eux est fortement basique, c'est-à-dire qu'il peut être remplacé facilement par un métal ou par un groupe organique tel que l'éthyle; et dans les deux cas il se forme un composé neutre, un lactate métallique ou éthylique. L'autre peut être remplacé facilement par des groupes oxygénés tels que les radicaux d'acides monobasiques, comme dans les acides lactobenzoïque et lactobutyrique. Qu'on le remplace par un groupe indifférent, tel que l'éthyle, on doit obtenir un acide, puisqu'on n'a pas touché à l'atome d'hydrogène basique. Ce second atome d'hydrogène jouit encore des mêmes propriétés que l'hydrogène typique du propylglycol dont dérive l'acide lactique, tandis que les propriétés de l'autre atome d'hydrogène typique du propylglycol ont été profondément modifiées par l'introduction de l'oxygène dans le radical. A coup sûr, si l'on parvenait un jour à transformer l'acide lactique $\left.\begin{matrix} Ɵ^3H^4Θ \\ H^2 \end{matrix}\right\} Θ^2$, en un acide $\left.\begin{matrix} (Ɵ^3H^2Θ^2)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} Θ^2$ (malonique?), après cette nouvelle introduction de l'oxygène dans le radical les 2 atomes d'hydrogène typique se-

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. II, p. 11; janvier 1861.

raient devenus l'un et l'autre fortement basiques. Quant à l'acide lactique, il est évidemment l'intermédiaire entre cet acide plus oxygéné que lui et le propylglycol, comme l'acide glycolique est l'intermédiaire entre l'acide oxalique et le glycol. On comprend que dans les acides glycolique et lactique, on doit obtenir des composés doués de propriétés différentes suivant que l'on remplace l'un ou l'autre des atomes d'hydrogène typique par le même radical. Les formules suivantes expriment les relations que ces composés offrent entre eux, dans le cas de l'acide lactique :

$$\left.\begin{matrix} H \\ \ldots\Theta)'' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

…cide …que.

$$\left.\begin{matrix} H \\ (\mathrm{C}^3H^4\Theta)'' \\ K \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

Lactate potassique.

$$\left.\begin{matrix} H \\ (\mathrm{C}^3H^4\Theta)'' \\ (\mathrm{C}^2H^5)' \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

Lactate monoéthylique.

$$\left.\begin{matrix} K \\ (\mathrm{C}^3H^4\Theta)'' \\ (\mathrm{C}^2H^5)' \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

Lactate éthyl-potassique.

$$\left.\begin{matrix} (\mathrm{C}^4H^7\Theta) \\ (\mathrm{C}^3H^4\Theta)'' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

Acide lactobutyrique.

$$\left.\begin{matrix} (\mathrm{C}^2H^5)' \\ (\mathrm{C}^3H^4\Theta)'' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

Acide éthyl-lactique.

$$\left.\begin{matrix} (\mathrm{C}^2H^5) \\ (\mathrm{C}^3H^4\Theta)' \\ K \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

Éthyl lactate potassique.

$$\left.\begin{matrix} (\mathrm{C}^2H^5)' \\ (\mathrm{C}^3H^4\Theta)'' \\ (\mathrm{C}^2H^5)' \end{matrix}\right\} \Theta\ldots$$

Lactate diéthylique.

L'un de nous a déjà appelé l'attention sur les relations qui existent entre l'acide lactique et d'autres acides à 3 atomes d'oxygène, parmi lesquels il faut citer particulièrement l'acide salicylique.

Les éthers de l'acide salicylique sont en tous points comparables à ceux de l'acide lactique, comme le montre le parallèle suivant :

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{C}^2H^5 \\ (\mathrm{C}^3H^4\Theta)' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2,$$

Acide éthyl-lactique.

$$\left.\begin{matrix} (\mathrm{C}H^3)' \\ (\mathrm{C}^7H^4\Theta)'' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2.$$

Acide méthyl-salicylique (huile de Gaultheria).

$$\left.\begin{array}{l} H \\ (C^3H^4O)' \\ C^2H^5 \end{array}\right\} O^2,$$

Lactate monoéthylique.

$$\left.\begin{array}{l} H \\ (C^7H^4O)'' \\ (CH^3)' \end{array}\right\} O^2,$$

Salicylate monométhylique (1).

$$\left.\begin{array}{l} (C^2H^5)' \\ (C^3H^4O)'' \\ (C^2H^5)' \end{array}\right\} O^2,$$

Lactate diéthylique éthyl-lactate éthylique.

$$\left.\begin{array}{l} (CH^3)' \\ (C^7H^4O)'' \\ (CH^3)' \end{array}\right\} O^2.$$

Salicylate diméthylique méthyl-salicylate méthylique.

(Cahours.)

II. Amides lactiques. — On sait que la lactide de M. Pelouze absorbe le gaz ammoniac pour former le composé connu sous le nom de *lactamide*. 1gr, 4995 de lactide ont absorbé 0,370 de gaz ammoniac sec, soit 24,6 pour 100. D'après la théorie, 100 parties de lactide devraient absorber 23,5 pour 100 de gaz ammoniac pour former le composé $C^3H^4O^2, AzH^3$. Celui-ci a été obtenu sous forme d'une masse cristalline rayonnée que l'on a soumise à l'analyse.

0gr, 311 de matière ont donné 0,458 d'acide carbonique ; l'eau a été perdue.

La matière analysée renferme en conséquence 40,16 pour 100 de charbon. La formule

$$C^3H^4O^2, AzH^3$$

exige

40,45 pour 100 de charbon.

La lactamide se forme aussi lorsqu'on traite la lactide

(1) Obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur le salicylate d'argent. (Cahours, *Observation inédite*.)

par une solution ammoniacale d'alcool; mais la matière ainsi obtenue paraît renfermer une petite quantité du composé qui sera décrit plus loin sous le nom de lactéthylamide; du moins elle a donné à l'analyse un léger excès de charbon.

0gr,4065 de la lactamide ainsi préparée ont donné 0,3115 d'eau et 0,619 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone.......	41,58	40,45
Hydrogène....	8,51	7,86
Azote.........	»	15,73
Oxygène......	»	35,96
		100,00

La lactamide est une monamide dont on pourrait exprimer la composition par la formule

$$\left.\begin{matrix}[(C^3H^4O)''HO]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} Az = \left.\begin{matrix}(C^3H^5O^2)' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} Az,$$

ou par des formules analogues à celles que nous donnons plus loin pour les lactamides éthylées. Indépendamment de cette amide, il doit exister une diamide lactique

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2.$$

Mais les tentatives que nous avons faites pour obtenir ce corps soit par l'action de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque sec sur le chlorure de lactyle, soit par l'action prolongée de l'ammoniaque sur la lactide et les éthers lactiques n'ont donné aucun résultat satisfaisant.

Lactéthylamide. — Par contre, nous avons obtenu une nouvelle amide lactique en faisant réagir l'éthylamine sur la lactide.

Dès qu'on met ces deux corps en contact, l'éthylamine commence à bouillir. Si l'on opère en vase clos, et sur des matières parfaitement anhydres, la combinaison s'effectue et le tout se prend en une masse cristalline. Ce produit a été purifié par une cristallisation dans l'alcool. Il fond à 48°, et le thermomètre peut descendre jusqu'à 40° sans que la matière se solidifie; mais lorsque la cristallisation commence le thermomètre remonte jusqu'à 46°,5.

La lactéthylamide bout à 260° et distille sans altération.

Elle résulte de l'union d'une molécule de lactide avec une molécule d'éthylamine sans élimination d'eau, et sa composition est exprimée par la formule

$$\text{Ɵ}^3\text{H}^4\text{Θ}^2 + \text{Ɵ}^2\text{H}^7\text{Az} = \text{Ɵ}^5\text{H}^{11}\text{Az}\text{Θ}^2.$$

Cette formule se déduit des analyses suivantes :

I. 0^{gr},268 de matière ont donné 0,233 d'eau et 0,516 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},257 de matière ont donné 0,2205 d'eau et 0,4835 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone....	52,51	51,31	Ɵ^5...	51,28
Hydrogène...	9,65	9,53	H^{11}...	9,40
Azote.......	»	»	Az...	11,96
Oxygène.....	»	»	Θ^2...	27,36
				100,00

On voit que la lactéthylamide est isomérique avec le composé que l'un de nous a décrit sous le nom d'éthyl-lac-

tamide ou de lactaméthane. Ce dernier corps a été obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'éther lactique. Il bout à 220°. La potasse le dédouble en acide éthyl-lactique et en ammoniaque. Son isomère bout à 260° et est dédoublé par les alcalis en acide lactique et en éthylamine. On peut exprimer ces relations d'isomérie par les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C^3H^4O})''(\mathrm{C^2H^5})'\mathrm{H\,Az}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}(\mathrm{C^2H^5})'\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}\\ \left.\begin{matrix}(\mathrm{C^3H^4O})''\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}$$

Lactéthylamide.

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C^3H^4O})''\mathrm{H^2\,Az}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}\\ \left.\begin{matrix}(\mathrm{C^3H^4O})''\\ (\mathrm{C^2H^5})\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}$$

Éthyl-lactamide.

Les premières formules sont rapportées au type hydrate d'oxyde d'ammonium, les autres à un type mixte d'ammoniaque et d'eau

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az},\qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O},$$

dans lequel le groupe diatomique lactyle sert en quelque sorte de lien entre les deux molécules rivées ensemble.

Nous n'attachons qu'une importance relative et secondaire à ces formules rationnelles, et nous pensons que les secondes, qui rapportent la constitution des amides lactiques à des types mixtes, sont peut-être préférables.

III. Composés polylactiques. — On sait qu'il existe une

classe de composés dérivés du glycol qui sont connus sous le nom d'alcools polyéthyléniques. Ce nom indique que plusieurs radicaux éthylène entrent dans leur composition. L'un de nous a fait voir en effet que ces composés pouvaient être rapportés à des types de plus en plus condensés, comme le montrent les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{C^2H^4} \\ \mathrm{C^2H^4} \\ \mathrm{H^2} \end{matrix}\right\} \mathrm{O^3},$$

Alcool diéthylénique (triatomique).

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{C^2H^4} \\ \mathrm{C^2H^4} \\ \mathrm{C^2H^4} \\ \mathrm{H^2} \end{matrix}\right\} \mathrm{O^4},$$

Alcool triéthylénique (tétratomique).

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{C^2H^4} \\ \mathrm{C^2H^4} \\ \mathrm{C^2H^4} \\ \mathrm{C^2H^4} \\ \mathrm{H^2} \end{matrix}\right\} \mathrm{O^5}.$$

Alcool tétréthylénique (pentatomique).

On voit que le radical diatomique éthylène se multiplie en quelque sorte dans ces composés. Le radical diatomique lactyle possède la même faculté, et nous allons décrire des combinaisons dans lesquelles il s'est en quelque sorte accumulé ou encore associé à d'autres radicaux diatomiques.

Ethers dilactiques. — Ces composés renferment deux fois le radical lactyle. L'un d'eux, le *dilactate monoéthylique*, prend naissance par la réaction de l'éther chlorolactique sur le lactate de potasse en solution alcoolique. On chauffe le mélange pendant plusieurs jours à 100° dans des tubes scellés. Il se forme un dépôt considérable de chlorure de potassium, qui se dissout lorsqu'on ajoute de l'eau, en même temps qu'une couche oléagineuse vient se rassembler à la surface. On sépare ce liquide oléagineux, et, après l'avoir déshydraté par le chlorure de calcium, on le soumet à la distillation fractionnée. On recueille ce qui passe entre 225° et 238°. Ce produit a été soumis à l'analyse.

I. $0^{gr},2575$ de matière ont donné 0,1725 d'eau et 0,471 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},2555$ de matière ont donné 0,191 d'eau et 0,471 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},2925$ de matière provenant d'une autre opération et ayant passé entre 230 et 240° ont donné 0,201 d'eau et 0,541 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},327$ de matière ont donné 0,218 d'eau et 0,599 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},2585$ de matière provenant d'une troisième préparation ont donné 0,1725 d'eau et 0,477 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.						Théorie.
	I.	II	III.	IV.	V.		
one.....	49,88	50,28	50,47	49,95	50,33	C^8....	30,52
rogène...	7,44	8,36	7,63	7,40	6,98	H^{14}....	7,36
gène.....	»	»	»	»	»	O^5....	42,12
							100,00

Ces analyses conduisent à la formule

$$C^8H^{14}O^5 = \left.\begin{matrix}(C^3H^4O)'' \\ (C^3H^4O)'' \\ (C^2H^5)' \\ H\end{matrix}\right\} O^3,$$

qui représente le dilactate monoéthylique.

Cet éther prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)'' \\ C^2H^5\end{matrix}\right\} O + \\ Cl}_{\text{Éther chlorolactique.}} \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)'' \\ HK\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Lactate de potasse.}} = ClK + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)'' \\ (C^3H^4O)'' \\ (C^2H^5)' \\ H\end{matrix}\right\} O^3}_{\text{Dilactate monoéthylique.}}.$$

C'est un liquide oléagineux, incolore, d'une densité de 1,134 à 0°. Il bout vers 235°. L'eau seule le saponifie. Une certaine quantité de cet éther, chauffée avec de l'eau pendant deux jours, au bain-marie, s'est entièrement décomposée en alcool et en acide lactique. Ce dernier a été transformé en sel de zinc.

0gr,320 de ce lactate de zinc brûlés dans un courant d'oxygène ont donné 0,126 d'eau et 0,3485 d'acide carbonique Il est resté 0,1095 d'oxyde de zinc dans la nacelle de platine.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone....	29,70	C^3...	29,50
Hydrogène...	4,37	H^5...	4,10
Zinc........	27,54	Zn...	27,05
Oxygène.....	»	O^3...	39,35
			100,00

Le dilactate diéthylique $\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)''^2\\(C^2H^5)'^2\end{matrix}\right\}O^3$ pourra être obtenu facilement par l'action de l'éther chlorolactique sur l'éthyl-lactate de potasse.

Ces composés constituent les éthers de l'acide lactique anhydre de M. Pelouze qu'on peut envisager comme un acide dilactique, c'est-à-dire comme renfermant deux radicaux lactyle. D'après ce point de vue la composition de cet acide lactique anhydre serait exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)''\\(C^3H^4O)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^3.$$

Nous admettons qu'il existe des lactates correspondants car nous avons constaté que le lactate de chaux parfaite

ment desséché perd de l'eau lorsqu'on le chauffe de 250° à 270°. La masse blanche, demi-fondue, boursouflée que l'on obtient par ce traitement constitue un véritable dilactate de chaux $\left.\begin{array}{c}(\mathrm{C}^3\mathrm{H}^4\mathrm{O})''^2\\ \mathrm{Ca}^2\end{array}\right\}\mathrm{O}^3$ comme le montrent les expériences suivantes :

On a desséché à 100° du lactate de chaux pur.

$0^{gr},6085$ de ce produit ont donné 0,375 de sulfate de chaux.

Le sel analysé renfermait donc 18,12 pour 100 de calcium. La formule

$$\mathrm{C}^3\mathrm{H}^5\mathrm{Ca}\mathrm{O}^3,$$

exige

18,34 pour 100 de calcium.

$3^{gr},087$ de ce lactate, chauffés à 276°, ont perdu 0,2465 d'eau ; soit 7,98 pour 100.

Une perte de 1 molécule d'eau pour 2 molécules de $\mathrm{C}^3\mathrm{H}^5\mathrm{Ca}\mathrm{O}^3$ correspondrait à 8,25 pour 100 d'eau.

Dans une autre opération :

$4^{gr},9865$ de lactate sec ont perdu à 280° 0,476 d'eau ; soit 9,54 pour 100.

$1^{gr},005$ de la matière chauffée à 280° ont donné 0,681 de sulfate de chaux.

$0^{gr},689$ de la même matière brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné 0,284 d'eau et 0,872 d'acide carbonique.

Le dilactate de chaux étant beaucoup moins soluble dans l'alcool que le lactate ordinaire, on a traité le sel chauffé à 280° par l'alcool absolu et on a recueilli, desséché et analysé le résidu insoluble.

$0^{gr},4465$ de ce produit ont donné 0,2975 de sulfate de chaux.

$0^{gr},627$ brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné 0,265 d'eau et 0,8045 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
	1re opération.	2e opération.		
Carbone......	34,52	34,99	C^6...	36,00
Hydrogène....	4,57	4,69	H^8...	4,00
Calcium......	19,92	19,59	Ca^2..	20,00
Oxygène......	»	»	O^5...	40,00
				100,00

La légère perte de carbone pouvant être attribuée à cette circonstance que la chaux peut retenir de l'acide carbonique dans le tube à combustion, on a procédé à une nouvelle analyse en brûlant le sel dans une nacelle de platine et en analysant le résidu contenu dans la nacelle.

$0^{gr},292$ du sel chauffé à 280° ont donné 0,100 d'eau et 0,3153 d'acide carbonique. Il est resté dans la nacelle 0,147 d'un résidu qui a donné 0,065 d'acide carbonique et 0,200 de sulfate de chaux.

En centièmes :

Carbone.........	35,54
Hydrogène.......	3,80
Calcium.........	20,13
Oxygène........	»

Il semble que ces analyses, dont la dernière est plus correcte que les précédentes, ne peuvent laisser aucun doute sur l'existence du composé $\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)''^2\\(Ca^2)\end{matrix}\right\} O^3$.

A proprement parler, ce sel est l'anhydride du lactate de

chaux, et les relations qui existent entre ces deux sels vont ressortir avec une plus grande évidence encore si nous envisageons le calcium lui-même comme diatomique (1). En effet, si nous attribuons à ce métal le poids atomique 40 et le symbole Ca, la formule du lactate de chaux sec devient

$$\left.\begin{array}{r}(C^3H^4O)''\\(C^3H^4O)''\\Ca''\\H^2\end{array}\right\}O^4.$$

On voit que ce sel peut perdre facilement une molécule d'eau pour se transformer en une sorte d'anhydride selon l'équation

$$\left.\begin{array}{r}(C^3H^4O)''\\(C^3H^4O)''\\Ca''\\H^2\end{array}\right\}O^4 = H^2O + \left.\begin{array}{r}(C^3H^4O)''\\(C^3H^4O)''\\Ca''\end{array}\right\}O^3.$$

Il doit exister des composés éthyléniques correspondants. Au lactate de chaux ordinaire doit correspondre le lactate éthylénique $\left.\begin{array}{r}2(C^3H^4O)''\\(C^2H^4)''\\H^2\end{array}\right\}O^4$, au lactate séché à 280° un lactate éthylénique anhydre $\left.\begin{array}{r}2(C^3H^4O)''\\(C^2H^4)''\end{array}\right\}O^3$.

Nous nous proposons de préparer ces composés en faisant réagir l'oxyde d'éthylène sur la lactide ou sur l'acide lactique.

Éther trilactique. — Ce composé se forme par l'union directe de la lactide avec l'éther lactique. On chauffe les

(1) Voir *Leçons professées à la Société chimique de Paris en* 1860, p. 131, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 239.

deux substances pendant plusieurs jours dans des tubes scellés à 140°, et on soumet le produit obtenu à la distillation fractionnée. L'éther trilactique passe au-dessus de 250°. C'est un liquide incolore, très-épais, bouillant vers 270°. La potasse le dédouble en alcool et en acide lactique. Il renferme $\left.\begin{matrix} 3\,(C^3H^4O)' \\ 2\,(C^2H^5)' \end{matrix}\right\} O^4$, comme le démontrent les analyses suivantes :

0gr,315 de matière ont donné 0,226 d'eau et 0,6165 d'acide carbonique.

0gr,261 de matière provenant d'une autre opération ont donné 0,1895 d'eau et 0,507 d'acide carbonique.

En centièmes :

	I.	II.		Théorie.
Carbone......	53,37	52,97	C^{13}.....	53,79
Hydrogène....	7,97	8,06	H......	7,58
Oxygène......	»	»	O......	38,63
				100,00

L'éther trilactique se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2\,C^3H^4O.O}_{\text{Lactide.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix} (C^3H^4O)'' \\ 2\,(C^2H^5)' \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Éther lactique.}} = \left.\begin{matrix} 3\,(C^3H^4O)'' \\ 2\,(C^2H^5) \end{matrix}\right\} O^4.$$

Cette même réaction donne sans doute naissance à des éthers plus condensés encore ; car dans les ballons où l'on a distillé l'éther trilactique, il reste un produit très-épais presque noir, qui devient incolore par la distillation dans le vide, mais qui paraît se décomposer dans cette opération. Quoi qu'il en soit, cette propriété de la lactide de s'unir directement à l'éther lactique rappelle les propriétés

analogues de l'oxyde d'éthylène si apte à se combiner par voie de synthèse. Et, de fait, la lactide n'est autre chose que l'oxyde d'oxypropylène, comme le font voir les formules suivantes :

$$\mathrm{C^2H^4.O}$$ oxyde d'éthylène,
$$\mathrm{C^3H^6.O}$$ oxyde de propylène,
$$\mathrm{C^3(H^4O).O}$$ oxyde d'oxypropylène (lactide).

Nous devons ajouter que nous avons obtenu un liquide offrant la composition du trilactate monoéthylique comme produit accessoire de la préparation du dilactate monoéthylique. Lorsque ce dernier a passé à la distillation, le thermomètre s'élève encore, et l'on recueille vers 270° un liquide incolore épais, qui paraît constituer le trilactate monoéthylique. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr,253 ont donné 0,159 d'eau et 0,467 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	50,33	$\mathrm{C^{11}}$...	50,38
Hydrogène...	6,98	$\mathrm{H^{18}}$...	6,87
Oxygène.....	»	$\mathrm{O^7}$....	42,75
			100,00

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$\mathrm{C^{11}H^{18}O^7} = \left.\begin{matrix} 3(\mathrm{C^3H^4O})'' \\ \mathrm{C^2H^5.H} \end{matrix}\right\} \mathrm{O^4}.$$

On voit, par ce qui précède, que nous avons employé

deux procédés pour la préparation des éthers polylactiques :

1° Réaction de l'éther chlorolactique sur le lactate de potasse;

2° Réaction de la lactide sur l'éther lactique.

Le premier de ces procédés, qui a déjà servi à l'un de nous pour la préparation de l'éther lactobutyrique (1), peut donner une grande quantité d'éthers mixtes du même genre. Nous avons préparé un de ceux qui renferment deux radicaux d'acides diatomiques, savoir, l'éther lacto-succinique, où le lactyle est associé au succinyle.

Éther lactosuccinique. — La lactide ne se combine pas à l'éther succinique, même lorsqu'on fait chauffer les deux substances pendant quatre jours dans des tubes scellés à 180°. Ce procédé n'est donc pas applicable à la préparation d'un éther mixte. Mais on obtient un tel composé en faisant réagir l'éther chlorolactique sur le succinate et surtout sur l'éthyl-succinate de potasse en présence de l'alcool.

Lorsqu'on fait chauffer pendant plusieurs jours à 200° un mélange de succinate neutre de potasse, d'éther chlorolactique et d'alcool, il se forme un abondant dépôt de chlorure de sodium, et lorsqu'on soumet le liquide alcoolique à la distillation fractionnée, on recueille de l'éther lactique de 150° à 160°, de l'éther succinique de 210° à 220°, et une petite quantité d'un produit qui passe de 250° à 270°. Ce dernier corps paraît être le dilactosuccinate diéthylique, comme le montrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},247$ de matière ont donné 0,165 d'eau et 0,474 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},2275$ de matière provenant d'une autre préparation ont donné 0,159 d'eau et 0,455 d'acide carbonique.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 177.

En centièmes :

	I.	II.		Théorie.
Carbone....	52,33	54,36	C^{12}...	52,83
Hydrogène..	7,42	7,76	H^{22}...	6,91
Oxygène....	»	»	O^{8}...	40,26
				100,00

La première analyse s'accorde assez bien avec la formule

$$C^{12}H^{22}O^{8} = \left.\begin{matrix}(C^{4}H^{4}O^{2})'' \\ (C^{3}H^{4}O)'' \\ (C^{3}H^{4}O)'' \\ 2(C^{2}H^{5})'\end{matrix}\right\} O^{4};$$

la seconde s'en éloigne sensiblement, de sorte qu'il reste quelques doutes sur l'existence de ce corps. D'ailleurs il se forme en très-petite quantité et paraît se décomposer spontanément en lactide et en éther succinique (ou en succinide et éther lactique).

$$\left.\begin{matrix}(C^{4}H^{4}O^{2})'' \\ 2(C^{3}H^{4}O)'' \\ 2(C^{2}H^{5})\end{matrix}\right\} O^{4} = \underbrace{2[(C^{3}H^{4}O)''O]}_{\text{Lactide.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{4}H^{4}O^{2})'' \\ 2(C^{2}H^{5})\end{matrix}\right\} O^{2}}_{\text{Éther succinique.}}$$

Du moins le liquide épais et sirupeux obtenu dans la préparation précédente laisse-t-il déposer à la longue de petits cristaux qui nous ont paru être de la lactide. Cette décomposition expliquerait pourquoi, dans la préparation de ce corps, il s'en forme une si petite quantité, et pourquoi on recueille, à la place de l'éther mixte, une quantité notable d'éther lactique (mélange de lactate diéthylique et de lactate monoéthylique) et d'éther succinique. Le premier se forme évidemment par la réaction de la lactide sur l'alcool.

Lactosuccinate diéthylique. — Nous avons obtenu cet éther en faisant réagir l'éther chlorolactique sur une solution alcoolique d'éthyl-succinate de potasse. L'opération ayant été conduite, comme on l'a décrit plus haut pour le dilactate monoéthylique, on a obtenu un liquide bouillant à 280°, dont voici l'analyse :

0^{gr},2685 de matière ont donné 0,178 d'eau et 0,525 d'acide carbonique.

0^{gr},314 de matière ont donné 0,211 d'eau et 0,618 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		
Carbone.....	53,32	53,67	C^{11}...	53,65
Hydrogène....	7,36	7,31	H^{18}...	7,31
Oxygène.....	»	»	O^{6}...	39,04
				100,04

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{11}H^{18}O^{6} = \left.\begin{matrix}(C^{4}H^{4}O^{2})''\\ (C^{3}H^{2}O)''\\ 2(C^{2}H^{5})\end{matrix}\right\} O^{3},$$

qui représente le lactosuccinate diéthylique formé en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{4}H^{4}O^{2})\\ (K.C^{2}H^{5})\end{matrix}\right\} O^{2}}_{\text{Éthylsuccinate de potasse.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{3}H^{4}O)''\\ (C^{2}H^{5})'\end{matrix}\right\} O \\ Cl}_{\text{Éther chlorolactique.}} = ClK + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{4}H^{4}O^{2})''\\ (C^{3}H^{4}O)''\\ 2(C^{2}H^{5})'\end{matrix}\right\} O^{3}.}_{\text{Lactosuccinate diéthylique.}}$$

L'éther lactosuccinique est un liquide oléagineux, in-

soluble dans l'eau. Sa densité à 0°, 1,119. Il bout à 280°.

Chauffé avec de l'eau de baryte, il se dédouble en alcool, en acide succinique et en acide lactique. Le premier a été séparé du succinate de baryte peu soluble et repris par l'éther, qui l'a laissé déposer sous sa forme caractéristique. Le second a été transformé en sel de zinc. On voit que l'éther lactosuccinique est une sorte d'éther mixte renfermant deux radicaux diatomiques différents. Il est évident qu'il doit exister d'autres combinaisons du même genre, et que les procédés décrits dans ce Mémoire pourraient servir à les préparer.

En terminant, nous ferons remarquer que la propriété des radicaux polyatomiques de s'accumuler et de s'associer les uns aux autres dans une seule et même combinaison, propriété que les faits décrits dans ce Mémoire mettent de nouveau en lumière, se retrouve en chimie minérale et même en minéralogie. Il existe des combinaisons polyphosphoriques et polysiliciques (1), de même qu'il existe des combinaisons polylactiques.

Ainsi les acides métaphosphoriques de MM. Fleitmann et Henneberg (2) peuvent être envisagés comme renfermant plusieurs radicaux phosphoryle $(P\Theta)'''$. La minéralogie offre certainement de nombreux exemples d'espèces appartenant à des types condensés. On comprend que les formules qui les représentent ne puissent pas toujours être très-simples, mais du moins elles seront rationnelles et en harmonie avec les lois générales de la chimie. Nous osons dire qu'il n'en est pas ainsi des formules dualistiques actuellement en usage en minéralogie. En tout cas, ces dernières présentent un contraste choquant avec les formules de la chimie générale et principalement de la chimie organique. Et pourtant on ne saurait trop dire que les lois de compo-

---

(1) *Répertoire de Chimie*, t. II, p. 449.

(2) *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XVIII, p. 65.

sition sont les mêmes pour les combinaisons organiques et pour les combinaisons minérales, et que le genre de formules qui représente les unes doit aussi convenir aux autres. Il est facile de démontrer par des exemples que la notation typique peut être appliquée facilement aux espèces minéralogiques. Pour en choisir un qui ait trait à notre sujet, nous dirons que le sphène ou silico-titanate de chaux peut être considéré comme un sel à radicaux d'acides polyatomiques, et qu'on en peut représenter la composition par la formule

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{Si}\Theta)'' \\ (\mathrm{Ti}\Theta)'' \\ \mathrm{Ca}''\end{matrix}\right\}\Theta^3 \ (1).$$

Tout le monde remarquera l'analogie de cette formule avec celles que nous avons données dans le cours de ce Mémoire.

NOTE SUR LA RÉDUCTION DU PROPYLGLYCOL ET DU BUTYLGLYCOL EN ALCOOLS PROPYLIQUE ET BUTYLIQUE;

Par M. Ad. WURTZ.

On sait depuis longtemps que l'acide iodhydrique réduit les acides nitrique et sulfurique, et que ce dernier acide en particulier est ramené à l'état d'acide sulfureux avec formation d'eau et dépôt d'iode. M. Lautemann a montré le pre-

---

(1) Ou $\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}'''' \\ \mathrm{Ti}'''' \\ \mathrm{Ca}''\end{matrix}\right\}\Theta^5.$

mier que cette action réductrice de l'acide iodhydrique peut s'exercer aussi sur des acides organiques, et que l'acide lactique, par exemple, est ramené par l'acide iodhydrique à l'état d'acide propionique

$$C^3H^6O^3 + 2HI = C^3H^6O^2 + H^2O + I^2.$$

Or il existe entre l'acide lactique et l'acide propionique exactement la même relation qu'entre le propylglycol et l'alcool propylique. On pouvait donc espérer que le propylglycol serait réduit par l'hydrogène sulfuré. L'expérience a montré qu'il en est ainsi.

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures au bain-marie le propylglycol additionné d'un excès d'acide iodhydrique très-concentré, la liqueur se colore fortement en brun par suite de l'iode mis en liberté. En la saturant par la potasse, l'expérience terminée, et en soumettant le liquide à la distillation, on recueille, en même temps que de l'eau, un liquide éthéré plus dense qu'elle. On a déshydraté ce liquide sur le chlorure de calcium, on l'a rectifié et on l'a soumis à l'analyse.

$0^{gr},468$ du produit ont donné $0^{gr},181$ d'eau et $0^{gr},373$ d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone........	20,8	21,05
Hydrogène......	4,2	3,88
Iode...........	»	76,12
		100,00

Cette analyse démontre que le liquide obtenu par l'action de l'acide iodhydrique sur le propylglycol était de l'iodure de propyle. Cet iodure bout à 93° sous la pression de $0^{m},7645$. Sa densité à 0° a été trouvée égale à 1,725. Il

prend naissance en vertu d'une double action : réduction du glycol propylénique en alcool propylique, transformation de celui-ci en iodure par l'action ultérieure de l'acide iodhydrique.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Glycol propylénique.}} + H^2I^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O}_{\text{Alcool propylique.}} + H^2O + I^2,$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O}_{\text{Alcool propylique.}} + HI = \underbrace{C^3H^7I}_{\text{Iodure de propyle}} + H^2O.$$

En admettant que ces réactions se passent successivement, on voit que la première consiste en une réduction pure et simple du glycol propylénique en alcool propylique. Elle donne lieu à la transformation du radical propylène $(C^3H^6)''$ dans le radical propyle $(C^3H^7)'$ par l'addition d'un équivalent d'hydrogène au premier.

On sait que M. Lourenço (1) a fait connaître un procédé très-élégant pour transformer la glycérine monochlorhydrique en propylglycol et le glycol monochlorhydrique en alcool ordinaire. Ce procédé consiste à remplacer le chlore des chlorhydrines par de l'hydrogène en soumettant ces produits chlorés à l'action de l'amalgame de sodium en présence de l'eau. Il diffère essentiellement de celui que je fais connaître dans cette Note : M. Lourenço a opéré par voie de substitution inverse, j'ai opéré par voie de réduction. Dans les deux cas le résultat est le même, et l'on passe d'un type compliqué à un type plus simple.

---

(1) *Comptes rendus*, t. LII, p. 1043.

Le problème inverse, celui de la transformation des glycols en glycérine, m'a occupé pendant longtemps. J'avais l'espoir de réaliser cette transformation en préparant un glycol chloré ou bromé ou un glycol chlorhydrique chloré ou bromé, et en faisant agir sur ces composés, soit de l'oxyde d'argent, soit de l'acétate d'argent ou de potasse. Les composés chlorés ou bromés dont il s'agit se seraient transformés en glycérines par suite d'une réaction analogue à celle qui permet d'opérer la transformation de l'acide monochloracétique en acide glycolique.

$$\underbrace{C^3H^7BrO^2}_{\text{Propylglycol bromé.}} + AgHO\ (1) = \underbrace{C^3H^8O^3}_{\text{Glycérine.}} + AgBr,$$

$$\underbrace{C^3H^6Br^2O}_{\text{Propylglycol bromhydrique bromé.}} + 2(AgHO) = \underbrace{C^3H^8O^3}_{\text{Glycérine.}} + 2AgBr.$$

Jusqu'ici les essais que j'ai tentés dans cette direction ont échoué : je n'ai pas réussi à préparer les composés bromés dont il s'agit.

J'ajoute en terminant qu'ayant chauffé le butylglycol avec de l'acide iodhydrique, j'ai réussi à obtenir de l'iodure de butyle dans des circonstances et par une réaction entièrement semblables à celles qui ont donné lieu à la formation de l'iodure de propyle avec le propylglycol.

Voici l'analyse de l'iodure de butyle ainsi obtenu :

$0^{gr},4345$ de matière ont donné $0^{gr},2005$ d'eau et $0^{gr},4005$ d'acide carbonique.

---

(1) Au lieu de $Ag^2O + H^2O$.

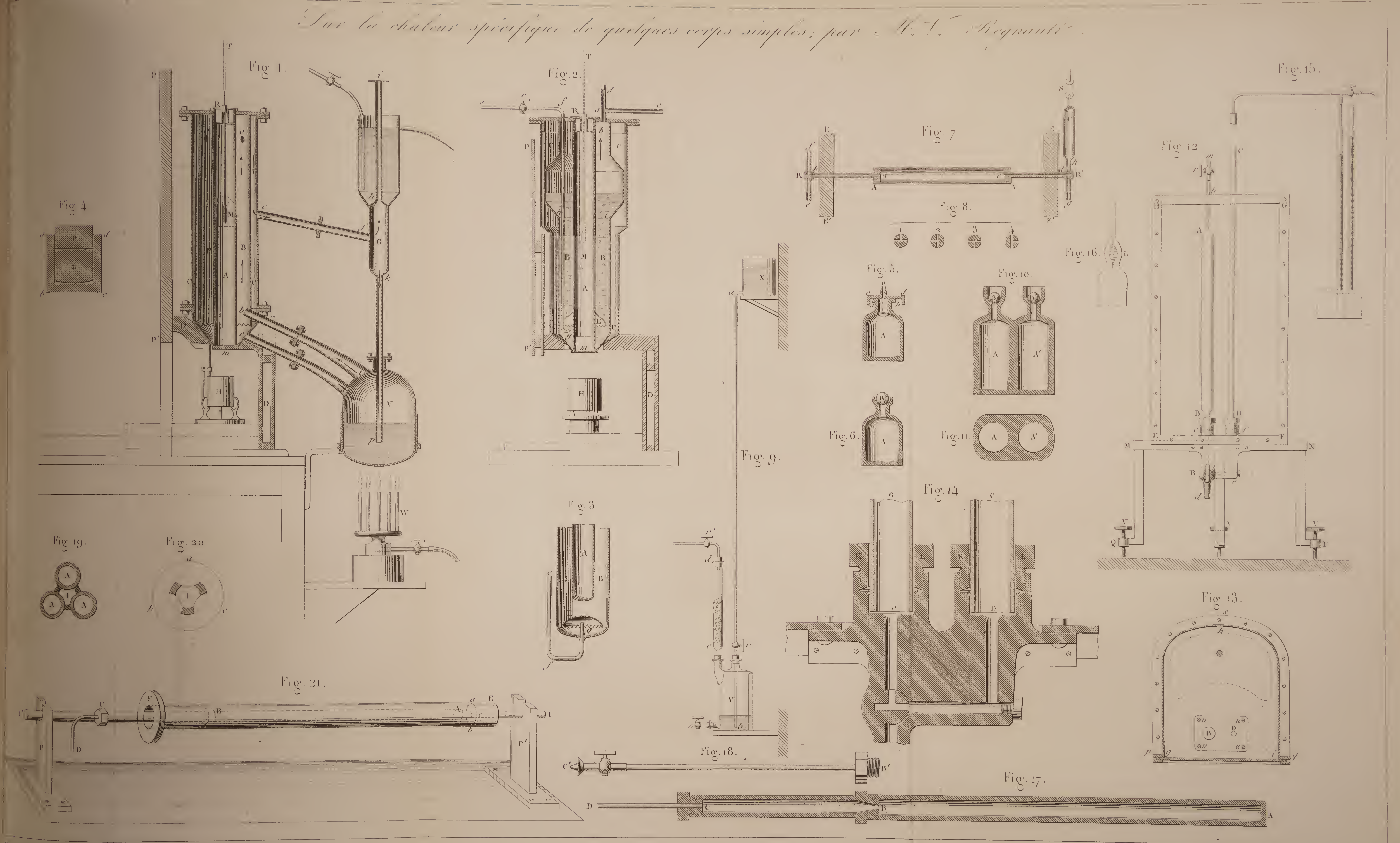
En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone........	25,1	25,8
Hydrogène......	5,1	4,9
Iode...........	»	69,3
		100,0

Quant au glycol, il n'est point réduit par l'acide iodhydrique; M. Maxwell Simpson a prouvé en effet qu'il se convertit sous l'influence de cet acide en iodure d'éthylène selon l'équation suivante :

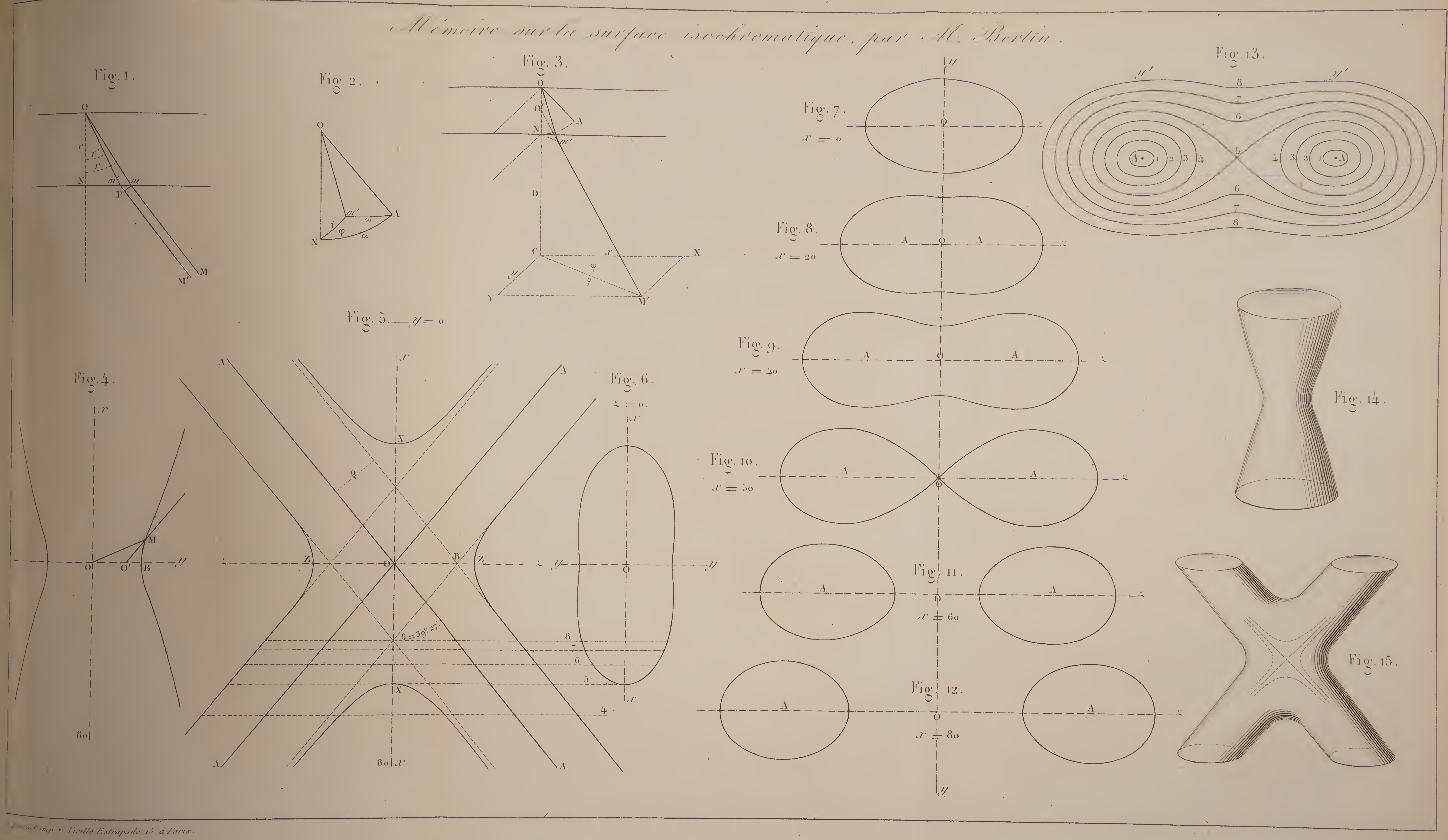
$$C^2H^6O^2 + 2HI = 2H^2O + C^2H^4I^2.$$

Sur la chaleur spécifique de quelques corps simples; par M. V. Regnault.



Imp. r. Vieille-Estrapade 15, Paris.

Dulos sc.



imp. r. Vieille-Estrapade, 15, à Paris.

MÉMOIRE SUR LA CAPILLARITÉ,

Par M. G. WERTHEIM (1).

Envoyé à l'Académie des Sciences le 31 mars 1854.

Ce Mémoire est divisé en trois parties :

La première partie contient l'historique et la discussion des principales théories qui ont été proposées jusqu'ici ;

Dans la deuxième partie, j'expose les résultats de mes expériences et les conséquences théoriques auxquelles elles conduisent ;

Dans la troisième, enfin, je résume et je discute les expériences si nombreuses et si contradictoires en apparence qui ont été faites par différents auteurs, et je les compare avec la théorie.

Dans chacune de ces parties, je me suis appliqué à établir quelques points fondamentaux et à obtenir une base sûre pour des recherches ultérieures, qui pourront servir à combler les nombreuses lacunes qui existent encore dans ce Mémoire et à étudier toutes les modifications du phénomène principal.

PREMIÈRE PARTIE.

HISTORIQUE DES THÉORIES.

La première observation de l'ascension capillaire de l'eau paraît avoir été faite en 1635 par François Aggiunti de l'Académie del Cimento ; Vossius a le premier observé la

(1) Ce Mémoire a été retrouvé dans les papiers de M. G. Wertheim ; il a été écrit pour répondre à une question mise au concours par l'Académie des Sciences. M. Wertheim n'a pas publié ce travail, qu'il ne considérait pas comme achevé ; on a pensé toutefois qu'il était assez intéressant pour être conservé et qu'il ajouterait encore à l'estime que les autres travaux de l'auteur lui ont méritée. (R.)

dépression du mercure, et la première théorie qui ait été proposée est celle de Newton et de Jurin (1); car on ne peut pas considérer comme une théorie l'idée fausse et immédiatement réfutée par l'expérience d'après laquelle on attribuait l'élévation de l'eau à la pression atmosphérique.

Jurin admet que les hauteurs auxquelles un liquide s'élève dans différents tubes sont toujours en raison inverse des diamètres de ces tubes, et par conséquent que l'aire de la surface occupée par le liquide reste la même pour tous les tubes; mais le poids soulevé est en raison directe du diamètre : donc la force qui le maintient en équilibre ne peut pas résider dans toute la paroi, mais seulement dans la périphérie de la surface intérieure du tube.

Cette périphérie exerce une attraction qui ne s'étend qu'à de très-petites distances, car « si la paroi pouvait agir jusqu'au centre, la quantité d'eau soulevée devrait être plus considérable dans les tubes étroits. Notre incomparable président (Newton), ajoute Jurin, m'a fait remarquer que ce que j'ai appelé *la périphérie* ou *section de la surface concave du tube* est réellement une petite surface, qui a cette périphérie pour base et dont la hauteur est la distance à laquelle s'étend le pouvoir attractif du verre. »

Clairaut (2) a traité le problème dans toute sa généralité. Soit $f(x)$ la force avec laquelle une molécule placée à la distance x d'un plan est attirée par un corps dont ce plan est la surface extérieure; cette fonction doit décroître assez rapidement pour que la force soit indépendante des dimensions du corps attirant; soient en outre K l'attraction du verre et H l'attraction du liquide sur lui-même; pour qu'il y ait équilibre entre tous les filets verticaux intérieurs et les filets que l'on peut imaginer dans le liquide extérieur,

---

(1) *Philosophical Transactions*, t. XXX, p. 739.

(2) *Théorie de la figure de la terre*, 2e édit., 1808.

il faut que l'on ait la hauteur h au centre du tube dont le diamètre est b :

$$h = \frac{(2K - H)\int dx f(b, x) + \int dx f(b, x, K, H)}{p},$$

p étant le poids du liquide au-dessus ou au-dessous du niveau.

Il faut donc que la loi d'attraction inconnue satisfasse à cette équation, et afin que cette dernière s'accorde avec les expériences, il faut que h devienne très-petit lorsque b est très-grand, et réciproquement; si en outre h doit être réciproquement proportionnel à b, quelle que soit la grandeur de cette dernière quantité, la fonction $f(x)$ restera complétement indéterminée, et il y aura une infinité de lois d'attraction qui pourront satisfaire à la formule; mais si cette dernière loi expérimentale est inexacte ou, ce qui est la même chose, si elle n'est rigoureusement exacte qu'aux limites, alors la fonction $f(x)$ pourra se trouver complétement déterminée par la valeur variable du produit bh.

C'est donc à tort que l'on attribue à Clairaut la prétention d'avoir démontré que les phénomènes capillaires pouvaient être représentés par une infinité de lois d'attraction : au contraire Clairaut a subordonné son analyse aux résultats de l'expérience, et il n'a fait qu'indiquer la voie qu'il faudra suivre pour remonter des effets à leur cause; il paraît avoir senti même que les expériences de Hawksbee, de Weitbrecht, de Jurin et de Gellert n'avaient pas le degré d'exactitude nécessaire pour pouvoir servir de base à une pareille recherche.

En effet, Clairaut fait deux restrictions qui me semblent avoir été trop négligées par ses successeurs; il fait remarquer d'abord que, pour traiter cette question d'une manière rigoureuse, il aurait fallu rechercher la courbure de la surface du liquide, « ce qui serait très-difficile ; » ensuite il dit expressément qu'il suppose la matière du tube parfaite-

ment homogène et sa surface *infiniment polie*. Nous verrons plus loin combien est grande l'importance de cette dernière condition.

Segner (1) a le premier abordé l'étude de la forme de la surface capillaire; frappé sans doute par la ressemblance entre celle-ci et la surface élastique, il compare la couche extérieure du liquide à une corde tendue, et, après avoir essayé de discuter les forces moléculaires auxquelles cette tension serait due, il recherche l'équation de la surface d'une goutte suspendue à une baguette ou qui repose sur un plan horizontal. Il démontre déjà qu'en chaque point de la section verticale de la goutte, l'ordonnée est réciproquement proportionnelle au rayon de courbure, et il développe les intégrales en séries, afin de vérifier les équations au moyen des mesures prises sur des gouttes de différents liquides.

Monge (2) s'est principalement occupé des corps flottants à la surface d'un liquide; il démontre que la capillarité tend à les rapprocher lorsque les deux corps sont mouillés par le liquide ou qu'ils ne sont mouillés ni l'un ni l'autre; mais que cette même force tend à les éloigner lorsque l'un des corps est mouillé et que l'autre ne l'est pas. Cette même force agit sur deux plans parallèles qui plongent dans un liquide, elle tend à détruire leur parallélisme, et son intensité augmente à mesure que la distance des deux plans diminue. Monge n'a pas cherché à déterminer par le calcul la hauteur à laquelle le liquide s'élève ou s'abaisse entre ces deux plans; il ajoute seulement quelques expériences très-bien faites sur lesquelles nous reviendrons.

C'est Young qui a posé la véritable base de la théorie mathématique de la capillarité, en établissant l'équation de la surface capillaire dans un Mémoire (3) qui ne contient

---

(1) *Mémoires de l'Académie de Gottingue*, t. I, p. 301.
(2) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1787, p. 508.
(3) *Philosophical Transactions*, 1805, p. 65.

pas une seule formule. Sans entrer dans la discussion des forces moléculaires, Young admet une tension uniforme dans la surface courbe du fluide, tension qui doit faire équilibre en chaque point à la pression variable qu'exerce le fluide par suite de sa pensanteur; on voit que Young suit exactement la même marche que Segner, seulement il admet, en outre, que pour chaque combinaison d'un liquide et d'un solide il existe un angle de contingence à la paroi constant.

« Maintenant il résulte immédiatement de la composition des forces que lorsqu'une ligne est uniformément allongée (*equably distended*), la force qu'elle exerce perpendiculairement à sa propre direction est proportionnelle à sa courbure. » On voit que Young considère la surface du liquide comme une lame élastique que l'on aurait fléchie en appliquant un poids à l'une de ses extrémités; il a donc dû nécessairement trouver une surface analogue à la surface élastique, et son principal mérite est d'avoir le premier reconnu cette analogie. Lorsque la surface est à double courbure, chaque courbure exerce son effet propre, comme si l'autre courbure n'existait pas ou comme si l'autre rayon de courbure était infiniment grand; donc la force résultante est proportionnelle à la somme des courbures suivant deux directions perpendiculaires, et cette somme est constante quelque couple de directions perpendiculaires que l'on prenne. En chaque point de la surface cette force doit faire équilibre au poids du filet vertical correspondant, par conséquent on a l'équation

$$y = C\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_1}\right).$$

Mais il importe de remarquer que cette manière d'établir l'équation de condition de la surface ne s'accorde nullement avec la solidification, si je puis m'exprimer ainsi, que

l'on avait admise d'abord. En effet, la traction $C\left(\frac{1}{\rho}+\frac{1}{\rho_1}\right)$ est en chaque point normale à la surface, tandis que la pression y est toujours verticale; l'élément horizontal de la surface est donc le seul point où les directions de ces deux forces ne fassent pas un angle entre elles : pour pouvoir admettre qu'elles se font équilibre sans avoir été projetées l'une sur la direction de l'autre, il faut donc supposer que la loi de l'égalité des pressions, qui est la condition de la fluidité, s'applique à la surface elle-même. Cette surface serait donc à considérer comme solide dans le sens de la tangente et comme liquide dans le sens de la normale.

Young expose ensuite les conséquences de cette équation fondamentale, qui depuis a été démontrée et développée de différentes manières par les auteurs qui lui ont succédé, mais dont l'exactitude n'a jamais été contestée.

La première théorie de Laplace (1) a paru peu de temps après la publication du Mémoire de Young; Laplace ne fait explicitement que l'hypothèse suivante : L'attraction des solides sur les liquides suit la même loi que l'attraction que le liquide exerce sur lui-même, et cette loi, inconnue du reste, doit être telle, que l'attraction devienne insensible lorsque la distance à laquelle elle agit a une valeur sensible; cette loi est représentée par la fonction $\varphi(f)$.

L'ascension et la dépression capillaires n'ont lieu qu'autant que la surface du liquide devient courbe, un liquide à surface plane étant toujours en équilibre avec une autre portion du même liquide à surface plane; on pourra donc considérer l'ascension et la dépression comme produites par l'attraction de la calotte ou lentille plan-convexe qu'il faudrait rajouter à la colonne terminée par la surface courbe ou qu'il faudrait en retrancher pour reconstituer une surface plane, ou, ce qui est la même chose, par l'at-

(1) *Mécanique céleste*, t. IV, p. 389.

traction d'un corps à surface plane, moins ou plus l'attraction exercée par le ménisque qu'il faut retrancher dans le premier cas et rajouter dans le second cas pour obtenir une surface plane. Laplace donne l'expression de ces deux forces en fonctions de la force inconnue $\varphi(f)$; mettons

$$\int_x^\infty df\varphi(f) = c - \Pi(f),$$

$$\int_x^\infty f df \Pi(f) = c' - \Psi(f),$$

et en outre

$$2\pi \int_0^\infty df \Psi(f) = \mathrm{K},$$

$$\int_0^\infty f df \Psi(f) = \mathrm{H};$$

l'attraction totale qu'une sphère du diamètre b exerce sur une colonne fluide intérieure d'un diamètre infiniment petit et perpendiculaire à sa surface est donnée par l'expression

$$\mathrm{K} \mp \frac{\mathrm{H}}{b},$$

dans laquelle K et H sont deux quantités finies, en même temps que K est beaucoup plus grand que $\frac{\mathrm{H}}{b}$.

La question de savoir si, $\varphi(f)$ étant une fonction de la nature de celles que Laplace a admises, K et H peuvent et doivent nécessairement être des quantités finies, cette question a donné lieu à beaucoup de controverses.

Attaquée par Brunacci (1) et défendue par M. Petit (2),

---

(1) *Journal de Physique de Brugnatelli*, t. IX.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. IV.

la conclusion de Laplace a été reconnue exacte par Poisson et par M. Gauss. Seulement la fonction $\varphi(f)$ doit être plus exactement définie : elle ne peut contenir aucune fonction de la nature de la gravitation, puisqu'une fonction $\frac{a}{f^2}$ ferait naître une valeur infinie après la deuxième intégration, ou bien, comme l'a fait remarquer M. Gauss, il n'est pas nécessaire d'étendre les intégrations jusqu'à l'infini; il suffit d'admettre comme limite supérieure une valeur finie, mais très-grande par rapport au rayon d'activité de la force.

Avant d'aller plus loin, il nous faudra fixer d'une manière précise la signification exacte des résultantes K et H et le sens dans lequel elles agissent. Soit (*fig.* 1, *Pl. III*) OP la colonne liquide d'un diamètre infiniment petit, et ACOBD le ménisque concave. La calotte AOB exerce de bas en haut l'attraction $K - \frac{H}{b}$; si b devient infini, son action sera égale à K; mais b étant infini, la masse attirante devient également infinie : cependant nous n'avons à considérer que l'attraction exercée par le cylindre à bases planes ABCD, puisque l'action de tout le reste de la masse est négligeable dès que la hauteur AC est une quantité finie; donc K est l'attraction exercée de bas en haut par le cylindre ACBD. Ce n'est donc pas, comme on le dit dans plusieurs ouvrages, l'action du plan mathématique qui est désignée par K, mais bien l'action d'un corps à surfaces planes, et cette force aura le signe —, puisqu'elle est dirigée dans le sens opposé à celui de la gravité; l'attraction du ménisque sera de même égale à $-\frac{H}{b}$.

Pour trouver maintenant les forces qui agissent lorsque la calotte AOB est enlevée, c'est-à-dire lorsque la surface du liquide présente la courbe capillaire, Laplace fait tacitement un raisonnement, très-simple en apparence, mais dans lequel réside toute la difficulté ou plutôt toute l'erreur

de sa théorie, parce que ce raisonnement introduit dans le calcul une condition d'équilibre qui n'est pas la conséquence de la force attractive supposée et qui est même en contradiction avec elle.

En effet, on suppose qu'un liquide terminé par une surface plane AB et dont toutes les molécules sont douées de la force $\varphi(f)$ peut rester en équilibre; alors en effet le cylindre ABCD exercera la traction $-$K. Lorsqu'on enlève ce cylindre, le reste du liquide terminé par la surface plane CD doit exercer sur le filet OP la pression $+$ K, puisque ce filet était en équilibre avant l'enlèvement du cylindre, et en ajoutant le ménisque, on aura la force totale $K - \frac{H}{b}$; mais, avant de procéder ainsi, il aurait fallu démontrer que le liquide terminé par le plan AB peut être en équilibre. Or non-seulement cela n'est pas démontré, mais il est évident que cela ne peut pas être et que le liquide, loin de former une surface plane, se contractera en un plan mathématique d'une densité infinie; car en prolongeant le filet OP jusqu'en Q, ce filet sera tiré de haut en bas par la force K, et il en sera de même pour tous les autres filets verticaux.

On voit que la force $\varphi(f)$ est insuffisante à elle seule pour servir de base à la théorie de la capillarité et que l'on est ramené à l'étude des forces moléculaires dont ce phénomène est inséparable.

La condition d'équilibre dont nous venons de parler n'a été explicitement mentionnée par Laplace que dans le paragraphe suivant où il s'occupe du ménisque; mais on comprend qu'elle n'est pas là à sa véritable place, car une fois que l'on a admis pour la surface concave la force $K - \frac{H}{b}$, on a nécessairement pour le fluide terminé par une surface convexe la force $K + \frac{H}{b}$, puisqu'on n'a qu'à retrancher de

l'action d'un liquide à surface plane K l'action du ménisque $-\frac{H}{b}$.

Mais admettons pour un moment l'existence de cette force K. Laplace fait voir que l'action d'un fluide à surface courbe quelconque sur une colonne fluide infiniment mince, intérieure et perpendiculaire à la surface, peut toujours être calculée au moyen de l'action de l'ellipsoïde osculateur en ce point et que cette force est égale à

$$K \mp \frac{H}{2}\left(\frac{1}{b} + \frac{1}{b'}\right) = K \mp \frac{H}{2}\left(\frac{1}{B} + \frac{1}{B'}\right),$$

en désignant par b et b' les rayons osculateurs au point de contact des deux ellipses que l'on obtient en faisant passer deux plans perpendiculaires entre eux par le point de contact, par l'axe de l'ellipsoïde qui est sur le prolongement du filet fluide et chacun par l'un des deux autres axes de l'ellipsoïde, et par B et B′ les rayons osculateurs des sections de la surface courbe faites par deux plans quelconques perpendiculaires entre eux, et en prenant le signe — pour la surface concave et le signe + pour la surface convexe.

Le même analyse s'applique à tous les points de la surface, et si l'on désigne par ρ et ρ_1 les rayons de courbure du point le plus bas de la surface concave ou le plus élevé de la surface convexe, et par R et R_1 les deux rayons de courbure pour un autre point quelconque N de la surface, on a l'équation de la surface

$$K \mp \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) \pm gz\delta = K \mp \frac{H}{2}\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_1}\right),$$

dans laquelle g est la gravitation, δ la densité et z la différence de niveau des deux points.

K disparaît de l'équation de la surface et la hauteur du

filet central h est donnée par l'équation

$$\frac{H}{b} = gh\delta;$$

mais cette équation n'est valable qu'autant que la force K agissant sur la surface du liquide extérieur fait équilibre à la force K qui agit en CD.

En résumé, Laplace ne retrouve l'équation de Young qu'en attribuant à la surface du liquide une propriété tout à fait analogue à celle qu'y avait admise Young lui-même; car l'influence de la pression de l'air étant négligeable et aucune force répulsive n'étant admise, la force K ne peut être équilibrée que par la roideur de la surface fixée sur les parois du vase.

Dans les développements ultérieurs, Laplace restreint les formules de manière à ne s'appliquer qu'aux tubes d'un très-petit diamètre, et il admet la constance de l'angle de contingence θ'; à cet effet on néglige les quantités de la grandeur

$$\left(\frac{g}{H}\right)^2 = \left(\frac{\sin\theta'}{hl}\right)^2,$$

où l représente le rayon intérieur du tube. Cette formule fait déjà voir qu'un même tube pourra être considéré comme étant d'un diamètre intérieur très-petit par rapport à un liquide sans l'être également par rapport à un autre liquide.

Après avoir cherché des valeurs de K et H et après avoir exécuté les intégrations que Laplace avait seulement indiquées, Poisson (1) cherche à faire voir que ces deux résultats sont insuffisants pour servir à l'explication des phénomènes capillaires.

Toutes les objections de Poisson contre la théorie de Laplace se résument en réalité en une seule, qui est que la résultante K doit être maintenue en équilibre par d'autres

---

(1) *Nouvelle théorie de l'action capillaire.*

forces et que la force attractive $\varphi(f)$ ne peut pas être la seule force moléculaire qui existe dans les liquides.

Mais cette proposition est évidente par elle-même, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, puisque la force $+K$ existe à la surface plane libre et que ce n'est pas la pression atmosphérique qui lui fait équilibre, et puisque d'un autre côté la force $\varphi(f)$ réunirait toute la masse liquide en un seul point mathématique. Laplace a fait abstraction des forces moléculaires aussi bien que de la partie de la force attractive qui dépend de la gravitation; sa force K est une fiction destinée à représenter les phénomènes, Poisson a voulu en faire une réalité en la considérant comme la résultante de *toutes* les forces moléculaires.

C'est de là que proviennent toutes les contradictions : « Par un point O_1, dit Poisson, appartenant au filet normal OE (*fig.* 2) et situé à une distance quelconque du » point O, menons un plan $C_1O_1D_1$ parallèle au plan » tangent COD. L'action du liquide compris entre ces deux » plans sur la partie OO_1 de OE sera évidemment nulle, » puisqu'on y suppose la densité constante. »

Mais c'est là précisément ce qui est contraire à la théorie de Laplace; suivant cette théorie, il y a en C_1D_1 non-seulement quatre forces K, dont deux agissent de bas en haut et proviennent de l'action du fluide CDC_1D_1 sur OO_1 et sur O_1E, et deux autres agissant de haut en bas qui proviennent de l'action du fluide placé au-dessous de C_1D_1, mais encore il y a la résultante des autres forces moléculaires qui fait équilibre au poids du liquide et à la pression atmosphérique, dont on peut faire abstraction.

K est donc une force constante; mais Poisson pose l'équation

$$K - \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + g\delta\alpha = 0;$$

alors K devient une force variable, qui est nulle à la sur-

face plane, et la différence

$$K - \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)$$

est une quantité négative et proportionnelle à α dans l'intérieur du liquide; mais alors aussi la force K devient la résultante de toutes les forces moléculaires, et comme telle elle doit à elle seule fournir l'explication des phénomènes capillaires.

En effet, en O (*fig.* 1), lequel point se trouve à la profondeur z au-dessous d'un point quelconque N de la surface, on aura

$$K = \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) - g\delta z,$$

et en o, qui est la projection de N sur le plan de niveau, on aura

$$K = \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) - g\delta(h + z);$$

c'est donc la force variable K qui fait équilibre partout au poids de la colonne soulevée ou déprimée; donc l'action du ménisque est nulle, et l'on a

$$H = 0.$$

En effet, c'est à ce résultat que Poisson arrive en faisant la somme de toutes les forces qui agissent sur une colonne liquide intérieure; la contradiction n'est donc que dans les définitions.

Après avoir démontré que l'équation de la surface conduit d'une manière rigoureuse à la formule

$$g\delta V = \frac{H}{2} c \cos\theta',$$

dans laquelle V est le volume de fluide élevé ou abaissé au-

dessus ou au-dessous du niveau, c le contour de la section de la surface intérieure du tube et θ' l'angle de contingence supposé constant, formule exacte quel que soit le diamètre intérieur du tube, Laplace (1) envisage la question sous un nouveau point de vue ou plutôt il revient à la manière de voir de Newton et de Jurin.

Soit Q l'attraction que la matière du tube exerce sur le liquide et Q_1 l'attraction du liquide sur lui-même ; Laplace fait voir que le fluide contenu dans un tube est tiré verticalement de bas en haut par la force $2Q - Q_1$; donc on aura

$$2Q - Q_1 = g\delta V.$$

Mais évidemment on a

$$Q = \rho c \quad \text{et} \quad Q_1 = \rho_1 c,$$

si l'on désigne par ρ et ρ_1 deux constantes qui représentent les intensités des attractions du tube sur le liquide et de ce dernier sur lui-même ; donc on a

$$(1) \qquad 2\rho - \rho_1 = \frac{H}{2}\cos\theta'.$$

Il ne reste donc qu'à trouver le rapport de ρ et ρ_1 (2) ; soit AR (*fig.* 3) la section de la surface du fluide, AD une tangente à la courbe AR, ρK l'action verticale que la partie inférieure du plan CAB exerce en A, $\rho_1 K \sin\theta$ sera l'action verticale du fluide compris dans l'angle $\theta = BAD$, et soit AQ la direction de la résultante et Q la valeur de la force avec laquelle agit sur le point A le liquide compris entre AD et entre la surface AR, son action verticale sera $= Q\sin\varpi$,

(1) Supplément à la théorie de l'action capillaire. *Mécanique céleste*, t. IV, p. 462.

(2) Première théorie, § XII.

d'où l'on tire

(2) $$Q\cos(\varpi - \theta) = (2\rho - \rho_1)K\sin\theta.$$

Donc pour la surface plane on a

$$Q = 0 \quad \text{et} \quad \rho = \frac{\rho_1}{2},$$

et la surface sera concave ou convexe selon que ρ sera plus grand ou moindre que $\frac{\rho_1}{2}$.

Mais pour $\rho = \rho_1$ on doit avoir $\theta' = 0$, donc

$$\rho_1 = \frac{H}{2}$$

et

(2) $$\rho = \rho_1 \cos^2 \frac{\theta'}{2}.$$

Il faut bien remarquer que toute cette dernière partie de la théorie de Laplace n'est réellement applicable qu'à des liquides sans pesanteur : en effet, considérons les forces appliquées au point de contact A et supposons que la surface devienne tangente à la paroi, on aura

$$\theta = 0, \quad \varpi = 0$$

et par l'équation (2)

$$Q = 0;$$

le liquide avait donc cette propriété particulière de rester suspendu sans l'action d'aucune force verticale, puisque toutes les forces verticales ρK, $-\rho K$, $\rho_1 \sin\theta$ et $Q\cos\varpi$ deviennent nulles.

Il n'est pas permis de faire abstraction de la pesanteur, quels que soient du reste les diamètres des tubes, et cela résulte clairement du calcul même de Laplace ; car pour

$$\rho = \rho_1,$$

condition qui s'applique à tous les tubes préalablement mouillés, Laplace démontre que la surface sera hémisphérique. Or cela ne peut avoir lieu que pour un tube d'un diamètre, non pas très-petit, mais infiniment petit, dans lequel le liquide s'élève à une hauteur infinie; car dans ce cas tous les rayons de courbure deviennent égaux au rayon intérieur du tube r, et l'on a pour la surface du liquide l'équation

$$\frac{H}{r} + gz\delta = \frac{H}{r}$$

qui ne peut être vraie que pour $r = 0$; en même temps on a

$$h = \frac{H}{rg\delta} = \infty .$$

Par conséquent l'équation (3) ne serait vraie que pour des liquides dépourvus de pesanteur. On voit du reste que dans les tubes préalablement mouillés la circonférence c est la section de la surface intérieure de la couche liquide qui adhère à la paroi solide; le véritable rayon du tube liquide qui produit le soulèvement serait donc égal au rayon intérieur de la paroi solide moins l'épaisseur de cette couche. MM. Arthur et Plateau ont principalement insisté sur cette remarque comme pouvant servir à expliquer le désaccord entre la théorie et l'expérience, que l'on a si fréquemment signalé; nous aurons l'occasion de revenir sur ce point.

Quant à l'objection que Poisson a soulevée contre l'équation fondamentale

$$g\delta V = (2\rho - \rho_1)c$$

elle-même, cette objection ne me semble pas fondée. Poisson considère un point O situé à une *distance insensible de la paroi, plus grande cependant que le rayon d'activité des points du tube sur ceux du liquide;* il mène par ce point

un plan parallèle à la paroi et perpendiculairement à celui-ci, à une distance sensible de la surface, un autre plan gH. Ces deux plans partagent le liquide en quatre parties C, C', D et D' (*fig.* 4), et l'on cherche la condition d'équilibre de la partie C, qui sera donnée par l'équation

$$Q + Q_1 + P = 0,$$

Q, Q_1, et P représentant l'action des trois parties D, D' et C' sur C, le poids de C étant négligeable et l'action verticale du tube sur chacun des points de C étant nulle. Poisson démontre ensuite que l'on doit avoir

$$Q = g\delta V, \quad Q_1 = \rho_1 c, \quad P = -2c\rho_1,$$

d'où

$$g\delta V = c\rho_1,$$

ce qui ne serait conciliable avec l'équation de Laplace que si l'on avait

$$\rho = \rho_1,$$

ce qui exigerait que la matière du tube fût la même que celle du liquide.

Ici Poisson suppose que la force attractive devient nulle, non-seulement lorsque la distance devient sensible, mais encore *avant* que la distance ait une grandeur sensible; mais sans parler de cette difficulté, ce résultat de Poisson n'a rien qui fût contraire à la théorie de Laplace, car le cas que l'on considère ici est réellement celui d'un tube mouillé : on suppose que la partie C qui comprend l'anneau circulaire AOM reste en équilibre, lors même que les autres parties du fluide disparaissent, et que l'on a

$$Q = Q_1 = P = 0.$$

Ce que j'ai cherché à démontrer, c'est que l'équilibre de cette couche est précisément impossible dans la théorie de

Laplace, mais une fois qu'on l'admet, on doit trouver

$$\rho = \rho_1,$$

puisque ce n'est plus la paroi solide, mais bien la couche liquide préexistante qui soulève le liquide.

J'ai cru devoir donner quelque développement à cette analyse des Mémoires de Young et de Laplace, parce que ces deux Mémoires caractérisent le double point de vue sous lequel la question a été traitée par Poisson et par M. Gauss d'un côté, et de l'autre côté par Rudberg et par M. Hagen.

Rudberg a publié un Mémoire (1) sur la capillarité à l'époque où il était encore étudiant à l'Université d'Upsal, Mémoire qui n'a jamais été traduit, que je sache. Après avoir rappelé la théorie de Clairaut, Rudberg soulève contre la théorie de Laplace une objection, qui prouve qu'il n'a pas suffisamment saisi l'esprit de cette théorie. « Comment, » dit-il, l'intégrale qu'on obtient pour l'attraction d'une » partie de la surface, peut-elle être étendue depuis le point » le plus bas de la surface où se trouve le sommet de la co- » lonne d'eau jusqu'à l'élément le plus élevé qui touche à » la paroi, puisque cet élément est à une distance plus » grande de la colonne que n'est le rayon du tube, qui est » une quantité finie? » Rudberg n'a pas remarqué que cette extension de l'intégrale est permise, précisément parce que la force n'agit qu'à des distances insensibles et que par suite on est libre de choisir la limite supérieure de l'intégration.

Considérant la surface du liquide comme une lame solide absolument flexible et en même temps absolument mobile, Rudberg cherche l'équation de la surface en ne tenant compte que de la pesanteur du liquide et de l'attraction que le corps solide exerce sur lui.

---

(1) *Mémoires de l'Académie de Stockholm*, 1819, p. 153.

Il suppose en outre qu'en chaque point de la surface agit une force qui, étant décomposée suivant la tangente et suivant la verticale, fait équilibre au poids de la colonne liquide sous-jacente; donc la composante verticale doit être en chaque point proportionnelle à l'ordonnée correspondante; il est donc nécessairement conduit à l'équation d'une chaînette qu'il cherche à intégrer par approximation et à appliquer aux divers problèmes connus.

Mais dans l'hypothèse même que Rudberg a admise sa manière de former l'équation de la surface est inexacte; car chaque point de la surface portera non-seulement le poids de son filet vertical propre, mais encore le poids de toute la surface qui s'étend depuis son ordonnée jusqu'au centre du tube.

Nous avons déjà mentionné les objections que Poisson a soulevées contre la théorie de Laplace; il nous reste à dire comment il a cherché lui-même à échapper à la difficulté inhérente à la nature de la force K. Mais je n'ai pas la prétention d'analyser et de discuter en détail un travail que la complication des hypothèses rend presque inabordable; les résultats contenus dans la seconde partie de ce Mémoire me font espérer que la vraie théorie basée sur des expériences précises pourra être établie par des considérations beaucoup plus simples.

Pour remplacer la force K de Laplace et la roideur de la surface de Young, Poisson a eu recours à l'hypothèse très-plausible qu'il existe une condensation tant à la surface libre du liquide que dans la partie contiguë à la paroi; seulement alors la nature de la force $\varphi(r)$ devient difficile à concevoir, puisqu'elle doit varier avec la position de chaque point par rapport à la surface. La difficulté de comprendre l'existence d'une surface libre n'en subsiste pas moins, seulement elle est rejetée dans l'expression de la fonction moléculaire inconnue; par conséquent K devient nul, et si l'on voulait établir un canal infiniment mince dans l'inté-

rieur du liquide qui aboutisse d'un côté à la surface libre et de l'autre à un point quelconque de la surface du ménisque, on aurait à la surface libre la pression o et à l'intérieur un terme qui aura la somme $\left(\frac{1}{\rho}+\frac{1}{\rho_1}\right)$ pour facteur.

L'autre facteur de ce terme est chez Laplace

$$\frac{H}{2}=\frac{\pi\delta^2}{4}\int_0^h r^4 \varphi r\, dr,$$

et chez Poisson

$$q+q_1=\left\{\begin{array}{l}-\frac{\pi}{2}\int_0^\infty R\, r^4 dr\int_0^\infty \frac{s ds}{(1+s^2)^3}\\ -\frac{\pi}{2}\int_0^\infty\int_0^1\int_0^1 R_1\frac{u^3}{r}\, du\, ds\, ds_1\end{array}\right\}$$

$$=\frac{\pi}{2}\int_0^\infty\int_0^l\int_0^l R_1\frac{(t'-t)^2}{c}u\, du\, dt\, dt'$$

$$+\frac{\pi}{2}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty R_1\frac{u^3}{r}\, du\, dt\, dt',$$

t et t' sont les perpendiculaires abaissées de deux points quelconques du liquide sur un plan tangent à la surface, u la projection de leur distance sur cette surface et leur distance $r=[u^2+(t-t')^2]^{\frac{1}{2}}$, R_1 est la fonction inconnue qui remplit les conditions posées, et enfin l une longueur insensible, mais plus grande cependant que le rayon d'activité de la force attractive, tandis que la longueur h est une quantité de grandeur finie.

La comparaison de ces deux résultats offrirait un grand intérêt si par un moyen autre que la capillarité on pouvait trouver une seconde équation entre q et q_1 qui permît d'éliminer l'une de ces quantités, de déterminer leurs valeurs et de les vérifier par l'expérience; mais dans l'état actuel de la science, le travail de Poisson n'a pour résultat

que de substituer à la force inconnue $\varphi(r)$ une autre fonction inconnue R_1.

M. Gauss (1) a formé l'équation de la surface du liquide en partant des hypothèses fondamentales de Laplace ; ainsi M. Gauss admet que toutes les molécules du liquide s'attirent avec une force $\varphi(r)$, que malgré l'action de cette force l'équilibre existe lorsque la surface est plane et que le fluide conserve toujours et dans toutes ses parties la mobilité absolue qui est sa propriété caractéristique. En appliquant ensuite le principe des vitesses virtuelles, M. Gauss fait la somme de tous les déplacements infiniment petits de chaque molécule, projetés sur la direction de la force correspondante, chaque somme est multipliée par la masse de sa molécule et la somme de ces produits doit être nulle ; on a donc

$$d\Omega = 0,$$

cette somme étant la différentielle complète d'une fonction Ω, laquelle doit être un maximum. Cette dernière condition suffit pour résoudre tout le problème, pour fournir l'équation de la surface, le rapport entre le volume soulevé ou, ce qui est la même chose, entre le produit de la hauteur moyenne multipliée par l'aire de la section transversale d'un côté et le périmètre de l'autre côté, et pour donner enfin la valeur de l'angle de contingence en fonction du rapport mutuel des deux attractions : du solide sur le liquide et de celui-ci sur lui-même. Cette dernière équation surtout a une importance extrême, parce que la constance de l'angle de contingence, n'étant plus une condition arbitrairement introduite, mais devenant une conséquence rigoureusement déduite des hypothèses fondamentales, elle devient dès lors un moyen de vérification pour la théorie tout entière.

---

(1) Principia generalia theoriæ fluidorum in statu equilibrii, *Mémoires de l'Académie de Gottingue*, t. VII.

La théorie de M. Gauss est justement considérée comme un modèle de généralité et d'élégance, mais elle ne fait pas disparaître les objections qui au point de vue physique ont été faites contre la théorie de Laplace : elle les écarte seulement. En effet, la condition $d\Omega = 0$ sera remplie par toute fonction de la forme $\Omega +$ const.; mais une partie de cette fonction, celle qui est désignée par W, doit être un minimum, la constante que nous venons d'introduire disparaîtra donc de nouveau de l'équation qui fournit la condition d'équilibre de la surface. Mais c'est précisément cette constante qui correspond à la force K et qui se représenterait si, au lieu de chercher seulement l'équation de la surface, on se proposait de trouver la condition d'équilibre de tous les points de la colonne liquide.

Dans un Mémoire important publié en 1845 (1), M. Hagen établit l'équation de la surface capillaire par des considérations analogues à celles qu'avait employées Young lui-même. L'auteur fait voir que l'on arrive à cette équation soit que l'on attribue à tous les points de la surface des forces attractives particulières, soit qu'on la considère comme *tendue* par une force qui doit rester constante dans toute l'étendue de cette surface. Cette tension se distinguerait de celle d'une corde tendue en ce que dans les liquides elle atteindrait toujours son maximum par suite de la mobilité absolue des molécules; la surface tend donc toujours à devenir un minimum, conformément à la théorie de M. Gauss.

M. Hagen a ajouté à son Mémoire quelques expériences très-bien faites, qui servent à vérifier la théorie pour le cas d'un seul plan mouillé et pour le cas de deux plans parallèles, et il a calculé une table qui dispense l'observateur d'avoir recours à la table des fonctions elliptiques.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. LXVII.

DEUXIÈME PARTIE.

RECHERCHES SUR LA CAPILLARITÉ.

Le but que l'on se propose est de déterminer dans chaque cas le volume du liquide soulevé ou déprimé, la forme de la surface et celle de son contour, et la relation qui existe entre ces quantités et entre la nature du corps solide et du liquide. Dans des recherches de cette nature, le calcul et l'expérience doivent marcher d'accord et pour ainsi dire parallèlement, et c'est ce qui arrive souvent même contrairement aux intentions des auteurs. Les géomètres sont obligés de modifier leurs hypothèses fondamentales à mesure que les expériences deviennent plus exactes et à mesure que des quantités que l'on considérait comme négligeables ou comme comprises dans les limites des erreurs possibles, deviennent mesurables, par suite des perfectionnements que l'on apporte aux instruments et aux procédés, et les expérimentateurs sont naturellement amenés à considérer principalement les cas spéciaux auxquels le calcul peut s'appliquer avec succès.

Nous essayerons donc de remonter des conditions du problème les plus simples aux plus compliquées, en mettant constamment la vérification expérimentale à côté de la théorie et en n'admettant les hypothèses qu'à mesure qu'elles nous seront fournies par les expériences mêmes.

La première condition à remplir dans les expériences est d'obtenir des résultats constants; or les très-grandes différences entre les résultats obtenus jusqu'ici par différents auteurs font suffisamment voir qu'un élément de la question a été négligé. M Brewster et M. Hagen ont fait remarquer que ces variations peuvent provenir en grande partie de la durée de l'expérience, et que les liquides que l'on a l'habitude d'employer ne se maintiennent pas indéfiniment à une même hauteur dans un tube capillaire; il peut donc

arriver, lorsqu'on veut mesurer les ordonnées qui correspondent aux différents points d'une surface capillaire, que la hauteur de la colonne et peut-être la forme de la surface elle-même changent pendant la durée de l'expérience et que les différentes mesures ne se rapportent plus à une même surface.

Pour éviter des erreurs de cette nature, je me suis servi d'un artifice très-simple : j'ai employé la cire fondue comme liquide destiné à être soulevé et toutes les premières expériences, soit avec des surfaces planes, soit avec des surfaces courbes, ont été faites à l'aide de ce procédé; il est inutile de dire que le corps solide sur lequel le ménisque doit s'élever est suffisamment chauffé pour que la cire forme à sa surface une couche parfaitement liquide jusqu'à une certaine hauteur au-dessus du niveau. En se figeant, la cire conserve la forme qu'elle avait à la température de sa solidification, avec une régularité dont les expériences de M. de Senarmont ont déjà fourni une preuve suffisante; il est bon seulement de faire une incision circulaire dans la cire, tout autour du corps solide, afin de la détacher du bord du vase et pour que la légère contraction qui a lieu se fasse sans déformation.

Ces ménisques donnent les plus grandes facilités pour les mesures, ils sont invariables, ils permettent de faire des coupes dans une direction quelconque, et enfin on pourrait les peser pour en déterminer le volume (1).

J'ai opéré de manière à obtenir toujours avec un même corps solide à la fois un ménisque positif et un ménisque négatif. A cet effet on place une certaine quantité de mercure dans une capsule en porcelaine, on place quelques morceaux de cire blanche sur la surface du mercure et l'on chauffe jusqu'à la fusion; ensuite on fait plonger dans le

(1) Il sera également facile de photographier ces ménisques en cire, même avec grossissement.

mercure l'extrémité inférieure du corps solide préalablement enduit de cire, on continue à chauffer pendant quelques instants, puis on laisse refroidir et l'on a soin de détacher de la capsule la pellicule de cire dès que celle-ci a pris une certaine consistance; on obtient ainsi un double ménisque formé par la cire et l'air atmosphérique d'un côté, et de l'autre côté par la cire et le mercure.

Cette dernière modification n'est évidemment pas applicable aux espaces fermés tels que la cavité intérieure des tubes capillaires; dans ce cas il faut faire deux opérations distinctes pour avoir les deux ménisques. Ces expériences préliminaires m'ont servi de guides pour celles que j'avais à faire avec les liquides ordinairement employés.

La condition la plus simple est celle d'un seul plan ou de deux plans parallèles, dont la distance varie depuis les plus petites grandeurs mesurables jusqu'à l'infini; le cas d'un seul plan est donc compris comme cas particulier dans le problème des deux plans.

Ces expériences ont été faites au moyen d'un appareil (*Pl. III, fig.* 5) qui permet d'amener deux plans à une distance donnée en maintenant leur parallélisme. Les surfaces intérieures des deux glaces doucies (A, A) sont suffisamment planes pour qu'étant superposées elles ne puissent plus être séparées que par glissement; ces deux glaces sont taillées en biseau dans les deux angles de l'arête supérieure *a* et au milieu de l'arête inférieure *b*. Deux biseaux correspondants en laiton *c* (*fig.* 5 et 6) servent à fixer les deux angles, et le milieu de l'arête inférieure est soutenu par une pièce semblable *d*, dont la vis *e* n'est que faiblement serrée; de cette manière chaque glace n'est fixée que par trois points, elle ne peut être ni fléchie ni faussée, ses surfaces restent planes et les petites vis *f*, qui appuient sur son bord, ne servent qu'à la maintenir dans cette position d'une manière invariable. Les surfaces extérieures des deux

glaces sont appuyées contre les bords des cadres, dont l'un B est fixe et l'autre C est mobile.

Ce dernier est porté par le chariot à coulisses D, dont le mouvement excessivement doux est commandé par la vis micrométrique E; le pas de cette vis est d'un demi-millimètre, et sa tête graduée permet de mesurer les millièmes de millimètre. Tout le système est porté par les deux crochets F et par le support à quatre montants G, et on rend les glaces verticales au moyen de la vis I, le centre de gravité de tout l'appareil étant placé de manière que sa base appuie fortement sur la pointe de celle-ci; l'horizontalité de ce plan s'obtient au moyen des deux viroles H, qui servent en même temps à faire plonger dans le liquide les bords inférieurs des deux glaces ou à les en retirer.

La vis de pression *g* (*fig.* 5 et 6) et les quatre petites vis calantes *h* servent à fixer le cadre mobile C sur le chariot D et à établir le parallélisme des faces intérieures des deux plans. A cet effet on les amène presque au contact, les vis *g* et *h* étant libres, on place entre elles un corps mince dont l'épaisseur a été mesurée préalablement au sphéromètre et l'on règle les vis *g* et *h* de manière que l'on puisse retirer la feuille de papier ou de mica interposée, sans que les plans éprouvent aucun dérangement; en retranchant cette épaisseur du nombre de divisions marqué par la tête de la vis micrométrique, on trouve le véritable zéro de l'expérience.

Mais ce parallélisme ne s'obtient que bien difficilement et par de longs tâtonnements, et lors même qu'il a été obtenu, il tend à être constamment dérangé par la traction ou la pression bien connues que le liquide interposé entre les deux plans exerce sur eux. Cette cause de dérangement est peu considérable lorsque les plans se trouvent à des distances qui dépassent 1 millimètre, et elle est complétement écartée au moyen des vis *i*, qui sont fixées sur le bord du cadre

mobile, perpendiculairement aux faces de la glace. Après avoir déterminé l'écart des deux plans au moyen de la vis micrométrique, et avant de les faire plonger dans le liquide, on fait marcher les vis *i* jusqu'à ce que leurs pointes appuient sur les plans polis *k*, qui se trouvent en regard d'elles sur le cadre fixe; le moment du contact est facile à saisir, lorsqu'on a soin d'observer en même temps la pointe de la vis et son image dans le plan poli.

Mais pour des distances moindres que 1 millimètre, j'ai interposé entre les plans des feuilles de mica, d'épaisseurs connues, et les plans ont été pressés contre elles au moyen de la vis I et de deux petites presses appliquées contre les bords inférieurs des cadres.

Les expériences à petites distances ne sont généralement pas susceptibles de beaucoup de précision; non-seulement les erreurs constantes deviennent très-considérables par rapport aux quantités à mesurer, mais en outre la traction du liquide tend à courber les plans, il devient presque impossible de maintenir les surfaces mouillées d'une manière uniforme, les lignes de contact entre le liquide et le plan sont irrégulièrement dentelées, et enfin la colonne liquide perd tellement de sa mobilité par suite du frottement contre les parois, qu'elle peut rester suspendue à une hauteur quelconque. Toutes ces circonstances se reproduisent dans les tubes étroits, que l'on a en général choisis de préférence pour les expériences, et elles ont beaucoup contribué à rendre les résultats incertains et variables.

Les glaces à surface dépolie (doucie) dont nous avons parlé jusqu'ici peuvent être remplacées par des glaces plus ou moins polies, par des verres à vitres dont les surfaces n'ont été soumises à aucun travail mécanique, ou enfin par des plans métalliques.

On observe de grandes différences dans la manière dont ces différentes surfaces se mouillent, ou, une fois mouillées, conservent la couche liquide adhérente. Les plans dépolis

en verre ou en métal se mouillent avec la plus grande facilité, pourvu qu'ils aient été préalablement chauffés, frottés avec un linge sec, lavés avec de l'alcool, et placés pendant quelque temps dans un bain du liquide sur lequel on veut opérer. Une fois qu'ils ont été ainsi nettoyés, ils se mouillent également et complétement, et si le liquide vient à s'évaporer, on n'a qu'à en faire couler le long de ce plan pour qu'il se remouille complétement.

Il n'en est pas de même pour les surfaces polies; on ne réussit que très-difficilement à les mouiller d'une manière uniforme, d'autant plus difficilement que leur poli est plus parfait; et encore les surfaces artificiellement polies se distinguent-elles des surfaces naturelles, en ce que celles-ci, lorsqu'elles ont été récemment nettoyées, se remouillent avec facilité, tandis que les surfaces artificielles redeviennent presque immédiatement grasses, s'il est permis de se servir de cette expression, comme elles l'étaient avant le nettoyage.

Plusieurs auteurs mentionnent expressément cette circonstance, qu'ils ont eu soin de nettoyer l'intérieur de leurs tubes de verre au moyen d'une dissolution de potasse caustique et que c'est ainsi qu'ils ont obtenu des résultats constants; mais on sait que la potasse caustique attaque le verre et le dépolit : on avait donc altéré le poli de la surface et les résultats ont dû s'en ressentir, ainsi qu'on le verra bientôt.

A. *Action capillaire d'un plan indéfini.*

Nous ne nous occuperons pour le moment que d'un plan indéfini ou que l'on peut considérer comme tel; nous n'avons donc qu'à établir la condition d'équilibre d'une couche infiniment mince comprise entre deux plans parallèles et perpendiculaires au plan solide. Le liquide s'élève ou s'abaisse sur ce plan et sa surface forme une courbe

asymptotique par rapport à la surface du liquide. Soit cette courbe AR (*Pl. III*, *fig.* 7); d'un point quelconque C de cette surface abaissons l'ordonnée CD sur l'axe des abscisses qui est en même temps le plan de niveau; menons une tangente en ce point, et soit φ l'angle qu'elle fait avec l'axe des x.

Supposons fixée toute la partie ABDC du liquide et cherchons la condition d'équilibre de la partie restante CDR; le poids de cette partie est $= g\delta \int_{\infty}^{x} y dx$ en supposant l'épaisseur de cette tranche $= 1$; il faut qu'il y ait en C une force verticale qui fait équilibre à ce poids. Admettons que toutes les molécules de la surface s'attirent avec une force $\varphi(r)$; si la surface était horizontale en C, ces attractions se feraient équilibre, la surface EH serait au niveau de BR et il faudrait seulement que la paroi solide ou la couche liquide qui lui adhère exerçât une traction égale à celle de la surface. Actuellement ce qui fait équilibre à ce poids, c'est la somme des composantes verticales des attractions des secteurs ECF et GCH, la sphère entière ayant pour rayon le rayon d'activité de la force attractive.

Nous sommes obligés d'admettre pour le moment que cette force ne s'étend qu'à des distances insensibles, ce qui permet de considérer comme égales entre elles les actions des deux segments ECF et GCH, mais je crois devoir dire dès à présent que cette hypothèse ne me semble pas complétement vérifiée par les expériences et que très-probablement elle ne devra être considérée que comme approximativement vraie.

A cette force verticale correspond en chaque point une composante horizontale qui détermine la traction ou la pression que le liquide exerce sur le plan; il serait facile de la déterminer par des expériences précises, et susceptibles d'une exactitude au moins aussi grande que celles que fournit la force verticale : en effet on n'aurait qu'à plonger

dans le liquide un plan très-mince et très-élastique mouillé d'un côté et graissé de l'autre côté; on le verra fléchir vers le côté mouillé et l'on pourra déterminer la force qui agit sur lui, soit au moyen de son angle de flexion, soit en le ramenant dans la verticale par des poids; on aura ainsi la somme des deux forces; en rapprochant ensuite graduellement de ce plan d'abord un autre plan mouillé opposé à sa surface mouillée et ensuite un autre plan graissé, mis en regard de sa surface graissée, et en déterminant dans chaque cas la force résultante, on obtiendra autant d'équations de condition qu'il en faut pour déterminer l'intensité et la loi d'accroissement de cette composante. Ces expériences, que je regrette de n'avoir pas encore pu entreprendre, formeront un complément indispensable de toutes celles que l'on a faites sur la capillarité.

Mais revenons à la force verticale : l'action d'un élément sera $\varphi(r)\,dr\cos\varphi\,d\varphi$, l'intégration par rapport à φ a pour limites $\varphi=0$ et $\varphi=\varphi_1$; celle par rapport à r a les limites $r=0$ et $r=r_1$. Mettons

$$\int_0^{r_1}\varphi(r)\,dr = g\delta\left(\frac{H}{2}\right)^2,$$

nous aurons

$$2\left(\frac{H}{2}\right)^2\sin\varphi=\int_\infty^x y\,dx,$$

et en faisant abstraction du signe

$$y\,dx=\frac{H^2}{2}\cos\varphi\,d\varphi=\frac{H^2}{2}\cdot\frac{dx}{ds}\cdot\frac{\dfrac{d^2y}{dx^2}}{\dfrac{ds^2}{dx^2}}\cdot dx=\frac{H^2}{2\rho}dx,$$

ρ étant le rayon de courbure, et enfin

(1) $$y\rho=\frac{H^2}{2}.$$

Soit

$$p = \frac{dy}{dx} = \operatorname{tang}\varphi,$$

nous avons

$$\frac{pdp}{dy} = \frac{2}{H^2} y(1+p^2)^{\frac{3}{2}},$$

$$\int \frac{pdp}{(1+p^2)^{\frac{3}{2}}} = \int \frac{2}{H^2} ydy,$$

$$(1+p^2)^{-\frac{1}{2}} = -\frac{y^2}{H^2} + C.$$

Mais on a $\varphi = 0 = p$ pour $y = 0$; donc $C = 1$ et

(2) $$p = \frac{dy}{dx} = \frac{y\sqrt{2H^2 - y^2}}{H^2 - y^2}.$$

Pour $y = H$, on a

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{0}, \quad \varphi = \frac{\pi}{2},$$

et

(2) $$\int_0^\infty ydx = \int_0^H \frac{H^2 - y^2}{\sqrt{2H^2 - y^2}} dy = \frac{1}{2}\int_0^H \frac{d\sqrt{2H^2y^2 - y^4}}{dy} = \frac{2}{H^2}.$$

Donc lorsque le ménisque est tangent à la paroi, H est la hauteur près de la paroi, et la surface entière est égale au triangle rectangle qui a H pour base et pour hauteur (*).

Ou plus généralement l'aire de la surface d'une partie

(1) Il n'est peut-être pas inutile de faire remarquer que la courbe asymptotique suivante :

$$y = H e^{-\frac{2}{H}x},$$

jouit de la même propriété.

quelconque du ménisque, qui s'étend depuis l'infini jusqu'à l'ordonnée h, est égale à la surface du triangle rectangle qui a pour hauteur cette ordonnée h et pour hypoténuse $H\sqrt{2}$.

Soit S_h cette surface $\int_h^\infty y\,dx$, on a

$$S_h = \frac{h}{2}\sqrt{2H^2 - h^2}, \qquad \text{tang}\,\varphi = \frac{h\sqrt{2H^2 - h^2}}{H^2 - y^2}$$

et

$$\text{tang}\,\frac{\varphi}{2} = \frac{H^2}{2S_h}, \tag{3}$$

et la surface totale

$$\frac{H^2}{2} = S = \frac{S_h}{\sin\varphi}, \tag{4}$$

donc h et S_h étant donnés, on trouve H et S.

En intégrant l'équation (2), on a

$$x = \frac{H}{\sqrt{2}}\,\mathrm{l}\,.\,\frac{H\sqrt{2} + \sqrt{2H^2 - y^2}}{y(1+\sqrt{2})} - \sqrt{2H^2 - y^2} + H. \tag{5}$$

Supposons maintenant qu'au lieu de devenir tangente à la paroi, la courbe la rencontre sous un angle $\frac{\pi}{2} - \varphi'$ correspondant à une ordonnée H'; on peut se représenter cette courbe prolongée jusqu'au point où l'on a $y = H$ et $\varphi = \frac{\pi}{2}$; soit $x = 0$ pour ce point, $x = \xi$ pour $y = H'$, on a

$$\xi = \frac{H}{\sqrt{2}}\,\mathrm{l}\,\frac{1 + \cos\frac{\varphi'}{2}}{(1+\sqrt{2})\sin\frac{\varphi'}{2}} - H\sqrt{2}\cos\frac{\varphi'}{2} + H,$$

x est donné par l'équation (5) et en plaçant l'origine au

pied de l'ordonnée H', on a pour un point quelconque

$$x' = x - \xi = \frac{H}{\sqrt{2}} \, l \, \frac{H\sqrt{2} + \sqrt{2H'^2 - y^2}}{y\left(1 + \cos\frac{\varphi'}{2}\right)} \sin\frac{\varphi'}{2} + H\sqrt{2}\cos.\frac{\varphi'}{2} - \sqrt{2H^2 - y^2},$$

et en substituant pour H sa valeur $= \dfrac{H'}{\sqrt{2}\sin\frac{\varphi'}{2}}$ et mettant

$z = y \sin\frac{\varphi'}{2}$, on a

$$(6)\quad x' = \frac{1}{\sin\frac{\varphi'}{2}}\left[\frac{H'}{2} \, l \, \frac{H' + \sqrt{H'^2 - z^2}}{z\left(1 + \cos\frac{\varphi'}{2}\right)} \sin\frac{\varphi'}{2} - \sqrt{H'^2 - z^2} + H'\cos\frac{\varphi'}{2}\right].$$

Dans ce cas, l'action verticale de la paroi n'est plus $\left(\frac{H}{2}\right)^2$, mais elle est $= \left(\frac{H'}{2}\right)^2 \cot\frac{\varphi'}{2} = \left(\frac{H}{2}\right)^2 \sin\varphi'$, ainsi que cela devait être.

Nous sommes parvenu à ces résultats par l'hypothèse d'une attraction mutuelle entre les molécules de la surface ; cette hypothèse conduit aux mêmes formules que celle de Young, sans attribuer à la surface des propriétés qui n'appartiennent qu'aux corps solides et sans altérer les lois connues de leur équilibre ; elle s'accorde même avec l'observation journalière de corps peu volumineux flottant sur la surface d'un liquide dont le poids spécifique est inférieur à celui de ces corps.

Je n'ai que peu de choses à dire sur la manière de faire les observations : le cathétomètre est placé perpendiculairement à la vis micrométrique l ; le zéro de chaque expérience se trouve au point où son fil horizontal rase la surface du liquide, tandis que son fil vertical coïncide avec la surface intérieure du plan mobile, le plan fixe ayant été enlevé avec son cadre. Les lames qui portent des ménisques en cire

sont fixées sur le plan mobile, et l'on détermine la courbe en mesurant avec le cathétomètre les ordonnées qui correspondent à chaque abscisse, donnée par le mouvement de la vis *l*. On opère de la même manière pour les liquides en faisant passer successivement tout le ménisque devant le fil vertical de la lunette.

Cette manière d'opérer a l'avantage de faire *renouveler* la surface avant chaque mesure par le mouvement même du plan. On comprend du reste que le vase en verre L est plein de liquide jusqu'à quelques millimètres au-dessus du bord, après avoir été placé horizontalement au moyen des vis M. Il est essentiel de mettre devant l'appareil, du côté opposé au cathétomètre, un écran qui n'y laisse arriver que de la lumière rasant la surface; les bandes produites par la diffraction disparaissent alors en grande partie, et l'on peut viser directement vers la surface courbe du liquide; les poudres légères qui nagent toujours à sa surface ou que l'on y repand à cet effet, donnent de bons points de repère. Enfin s'il arrivait même qu'au lieu d'observer la surface elle-même on eût suivi une bande de diffraction, l'erreur qui en résulterait serait nulle, puisque le parallélisme entre ces deux lignes est parfait, et qu'il s'agit de déterminer non des hauteurs absolues, mais bien des différences de hauteurs.

Du reste la pointe du sphéromètre K sert comme moyen de vérification; la lunette du cathétomètre que j'ai employé est munie d'une crémaillère qui permet de déplacer son foyer sans déplacer l'instrument; cette disposition est utile : nous verrons plus loin que le ménisque n'acquiert toute sa hauteur et ne prend sa véritable forme qu'à une certaine distance du bord; il faut donc pouvoir le suivre pour ne faire les observations que sur une section du ménisque complet, sans quoi on serait exposé à commettre des erreurs extrêmement considérables.

Ménisque de cire sur un plan de verre à glace poli.

y.	x Observé.	x Calculé.	DIFFÉRENCES.
2,56	0,00	0,000	
2,26	0,05	0,034	— 0,016
2,10	0,10	0,080	— 0,020
1,96	0,15	0,136	— 0,014
1,88	0,20	0,175	— 0,025
1,77	0,3	0,237	— 0,063
1,64	0,4	0,324	— 0,076
1,54	0,5	0,402	— 0,098
1,46	0,6	0,472	— 0,128
1,38	0,7	0,548	— 0,152
1,31	0,8	0,622	— 0,178
1,24	0,9	0,702	— 0,198
1,18	1,0	0,776	— 0,224
1,05	1,2	0,956	— 0,244
0,93	1,4	1,150	— 0,250
0,82	1,6	1,357	— 0,243
0,73	1,8	1,553	— 0,247
0,66	2,0	1,725	— 0,275
0,51	2,5	2,174	— 0,326
0,40	3,0	2,603	— 0,397
0,32	3,5	3,001	— 0,499
0,25	4,0	3,444	— 0,556
0,12	5,0	4,767	— 0,233
0,07	6,0	5,742	— 0,258
0,03	7,0		
0,01	8,0		
0,00	9,0		

Ce tableau a été calculé d'après la formule (5) en prenant pour H la valeur 2,56, moyenne de plusieurs mesures peu différentes entre elles. Ces différences, toutes de même signe, sont très-considérables par rapport à l'exactitude des mesures; les expériences sur les liquides m'ayant donné des résultats en tout point analogues, quoique les différences fussent moindres, j'ai dû penser que la détermination de la valeur de H par la mesure directe n'offrait peut-être pas toutes les garanties de précision désirables : en effet, s'il est déjà difficile de faire coïncider le fil vertical avec la surface de la paroi, il est encore plus difficile de préciser le moment où il faut arrêter le mouvement du fil horizontal pour prendre la mesure de la hauteur, et de fixer le véritable point d'attache du ménisque.

Pour lever cette incertitude, j'ai déterminé la valeur de H au moyen de celle de toute la section du ménisque qui est égale à $\frac{H^2}{2}$. Chaque ménisque a été tracé sur un bon papier réglé, bien uni, d'une épaisseur constante et dont chaque division sur l'échelle horizontale et verticale représente $\frac{1}{50}$ de millimètre, de sorte que les centièmes de millimètre peuvent encore être distingués.

Dans chacune des feuilles, on avait préalablement découpé une surface de 25000 petits carrés représentant d'après notre échelle une surface de 10 millimètres carrés; après avoir déterminé ces poids, on a découpé et pesé avec soin les ménisques : les rapports de ces poids ont donné les surfaces des ménisques en millimètres carrés.

On a pu facilement se convaincre de la constance dans l'épaisseur et dans le poids de ce papier; on n'avait qu'à compter le nombre des carrés entiers contenus dans le ménisque, à détacher le reste et à en déterminer le poids au moyen du nombre de carrés entiers équivalent, pris dans ce même ménisque : l'accord entre les deux méthodes a été très-satisfaisant. Les valeurs des H ainsi obtenues ont été

pour tous les ménisques positifs supérieures aux plus grandes des valeurs fournies par les mesures directes ; l'inverse a eu lieu pour le ménisque négatif.

Je ne citerai encore qu'un seul exemple des calculs que j'ai faits avec ces nouvelles valeurs de H, et l'on verra que les différences sont déjà de beaucoup plus petites que dans l'exemple précédent.

Ménisque d'eau distillée sur un plan de verre à glace poli.

$$\frac{H^2}{2} = 5,379^{\text{mmq}}.$$

y.	x Observé.	x Calculé.	DIFFÉRENCES.
3,280	0,00	0,000	
2,89	0,05	0,045	— 0,005
2,72	0,10	0,092	— 0,008
2,65	0,15	0,117	— 0,033
2,55	0,20	0,157	— 0,043
2,37	0,3	0,245	— 0,055
2,19	0,4	0,346	— 0,054
2,03	0,5	0,469	— 0,031
1,93	0,6	0,551	— 0,049
1,83	0,7	0,642	— 0,058
1,73	0,8	0,742	— 0,058
1,66	0,9	0,817	— 0,083
1,58	1,0	0,910	— 0,090
1,45	1,2	1,075	— 0,125
1,30	1,4	1,294	— 0,106
1,18	1,6	1,494	— 0,106
1,06	1,8	1,720	— 0,080
0,98	2,0	1,889	— 0,111
0,81	2,5	2,305	— 0,195
0,67	3,0	2,729	— 0,271
0,51	3,5	3,345	— 0,155
0,37	4,0	4,080	+ 0,080
0,29	4,5	4,641	+ 0,141
0,23	5,0	5,176	+ 0,176
0,08	7,0		

Quoique ces différences soient généralement petites, on remarquera cependant qu'elles ne peuvent pas être attribuées aux erreurs d'observation, puisqu'il n'y a qu'un seul changement de signe, la courbe calculée se maintenant au-dessous de la courbe réelle dans la plus grande partie de sa longueur, la coupant à une distance de la paroi de 4 millimètres environ et la dépassant ensuite.

Nous étions donc en droit de supposer que la cause du désaccord réside dans la théorie elle-même; en effet, nous avons supposé jusqu'ici que le ménisque devient tangent, non à la paroi solide, mais bien à la couche liquide, supposée infiniment mince, qui lui adhère, et nous avons fait voir dans la première partie de ce Mémoire combien il est difficile de comprendre que l'équilibre puisse exister au point de contingence.

Mais il en est tout autrement si l'on suppose que la couche adhérente a une épaisseur finie, et que toute la partie de cette couche qui se trouve au-dessous du point de contingence fait partie du ménisque. Alors, en effet, l'ordonnée maximum que l'on peut observer n'est pas égale à H, elle est plus petite puisqu'en ce point l'angle φ n'est pas encore égal à $90°$, et la surface correspondante S_h doit être plus grande que $\frac{h^2}{2}$, puisqu'elle est $= \frac{h^2}{2 \tang \varphi}$; h et S_h étant données par l'observation, nous pouvons en déduire, H, S et enfin x, l'épaisseur de cette couche, au moyen des formules (4) et (5).

De cette manière la théorie devient beaucoup plus claire et plus conforme aux faits : ce n'est plus une surface plane qui fait monter le liquide, mais un plan d'une épaisseur finie dont l'attraction s'exerçant sur toute la longueur de la ligne ab (*fig.* 8), fait équilibre au poids de tout le ménisque; alors on comprend aussi que ce poids puisse varier selon l'épaisseur de cette couche et que le liquide doit baisser lorsque cette couche s'amincit par l'évaporation du

liquide. Cette ligne d'intersection de la couche et de la surface du ménisque *ab* n'existe pas réellement, mais on peut la tracer pour compléter le ménisque et pour pouvoir se servir de la formule (5).

A cette manière de voir on pourra objecter qu'elle n'explique ni l'ascension sur des parois sèches, ni la dépression d'un liquide qui ne mouille pas la paroi; à cela je répondrai que ces deux actions paraissent effectivement ne pas exister.

On n'a jamais pu opérer avec une paroi réellement sèche, car le fût-elle avant l'expérience, ce qui est déjà très-difficile à réaliser, elle cesserait de l'être au moment où l'on plonge son extrémité dans un liquide; plus elle est sèche et dégagée de l'air adhérent, plus elle sera apte à condenser les vapeurs à sa surface. Et lors même que cet effet n'aurait pas lieu, les oscillations inévitables du liquide et du corps solide suffiraient pour la mouiller successivement de point en point.

Quant à la dépression, nous ne connaissons aucun cas où elle ait lieu par l'action d'un corps solide sur un liquide sans l'intervention d'un second liquide. Le mercure sec s'élève sur une paroi également sèche, et s'il est abaissé dans l'expérience ordinaire, c'est que sa surface aussi bien que celle de la paroi est recouverte d'une couche très-mince d'un liquide, qui s'élève à une hauteur bien plus considérable que celle à laquelle monte le mercure sec, et le ménisque que l'on observe alors est la différence des deux ménisques : de l'eau et du mercure.

Il en est de même pour les corps gras par rapport à l'eau : le ménisque négatif que l'eau forme est la différence de son ménisque propre et de celui de la graisse ou du moins de la partie liquide du corps gras, de l'oléine. Ce problème rentre donc dans celui de deux liquides à ménisques positifs superposés, et c'est pour cette raison que je ne me suis occupé ici que du mercure et de la cire superposés,

leur surface de séparation pouvant être mesurée avec toute l'exactitude désirable.

Le tableau suivant contient les résultats de mes expériences; les valeurs de h sont les moyennes des mesures, S_h est trouvé par la pesée, H, S, φ et l'épaisseur de la couche adhérente x' sont trouvés par le calcul. Les mêmes ménisques sont reproduits sur la *Pl. III, fig.* 9, et je joins à ce Mémoire quelques-uns des ménisques en cire que j'ai obtenus et mesurés, afin que la Commission puisse vérifier l'exactitude de mes mesures sur les pièces mêmes dont je me suis servi (1).

---

(1) Les nombres inscrits sur les côtés de la figure sont exprimés en millimètres.

	A*. CIRE sur un plan de verre à glaces POLI **.	B. EAU DISTILLÉE sur un plan de verre à glaces DOUCI.	C. EAU DISTILLÉE sur un plan de verre à glaces POLI.	D. EAU DISTILLÉE sur un plan de verre à vitres, SURFACE FONDUE.	E. CIRE ET MERCURE sur un plan de verre à glaces POLI ***.
h	2,51 mm	3,02	3,25	3,29	1,90
Sh	3,509 mmq	4,653	5,464*	5,560	1,737
$\frac{\pi}{2} - \varphi$	6° 10′ 20″	1° 9′ 10″	1° 56′ 56″		
S	3,529 mmq	4,654	5,467		
H	2,6570 mm	3,0509	3,3067		
x'	0,008 mm	0,0003	0,0010		

x observé.	y.	x calculé	Différence.	y.	x calculé	Différence.	y.	x calculé	Différence.	y.	x calculé	Différence.	y.	x calculé	Différence.
0,00	2,657			3,051			3,307			3,350			2,080		
0,05	2,26	0,057	+ 0,007	2,74	0,031	— 0,019	2,89	0,050	0,000	2,98	0,040	— 0,010	1,72	0,059	+ 0,009
0,10	2,10	0,111	+ 0,011	2,54	0,083	— 0,017	2,72	0,098	— 0,002	2,79	0,090	— 0,010	1,59	0,111	+ 0,011

0,90	1,24	0,788	— 0,112	1,46	0,858	— 0,042	1,66	0,840	— 0,060	1,62	0,921	+ 0,021	0,80	0,859	— 0,041
1,00	1,18	0,866	— 0,134	1,37	0,972	— 0,028	1,58	0,932	— 0,068	1,53	1,034	+ 0,034	0,72	0,998	— 0,002
1,20	1,05	1,056	— 0,144	1,22	1,187	— 0,013	1,45	1,201	+ 0,001	1,40	1,212	+ 0,012	0,62	1,201	+ 0,001
1,40	0,93	1,260	— 0,140	1,11	1,368	— 0,032	1,30	1,322	— 0,078	1,26	1,431	+ 0,031	0,50	1,500	+ 0,100
1,60	0,82	1,477	— 0,123	1,02	1,533	— 0,067	1,18	1,523	— 0,077	1,15	1,626	+ 0,026	0,43	1,714	+ 0,114
1,80	0,73	1,678	— 0,122	0,94	1,686	— 0,114	1,06	1,752	— 0,048	1,03	1,866	+ 0,066	0,37	1,928	+ 0,128
2,00	0,66	1,861	— 0,139	0,87	1,851	— 0,149	0,98	1,924	— 0,076	0,93	2,092	+ 0,092	0,31	2,090	+ 0,090
2,50	0,51	2,328	— 0,172	0,70	2,296	— 0,204	0,81	2,343	— 0,157	0,70	2,735	+ 0,235	0,17	3,062	+ 0,562
3,00	0,40	2,775	— 0,225	0,54	2,839	— 0,161	0,67	2,780	— 0,220	0,55	3,295	+ 0,295	0,10		
3,50	0,32	3,190	— 0,310	0,40	3,475	— 0,025	0,51	3,392	— 0,108	0,39	4,095	+ 0,405	0,06		
4,00	0,25	3,651	— 0,349	0,29	4,162	+ 0,162	0,37	4,133	+ 0,133	0,28	4,873	+ 0,873	0,03		
4,50				0,21	4,855	+ 0,355	0,29	4,698	+ 0,198	0,24					
5,00	0,12	5,028	+ 0,028	0,16	5,440	+ 0,440	0,23	5,238	+ 0,238	0,19	5,788	+ 0,788			
6,00	0,07	6,039	+ 0,039	0,09	6,679	+ 0,679	0,15	6,756	+ 0,756	0,12	6,874	+ 0,874	0,00		
7,00	0,03			0,04			0,08			0,08					
8,00	0,01			0,01			0,04			0,06					
9,00	0,00			"			0,01			0,04					
10,00				0,00			0,00			0,02					
12,00										0,00					

* Ces lettres se rapportent à la Planche III, fig. 9. sur laquelle ces ménisques sont tracés.

** Modèle en cire n° 1.

*** Moyenne de quatre pesées.

Les valeurs des y inscrites dans ce tableau sont des moyennes de quatre à six séries d'observations; chacune de ces séries présente une marche bien plus régulière que n'est celle de leurs moyennes représentées *Pl. III, fig.* 9, mais la recherche de la surface étant notre but principal, nous n'avons cru devoir établir nos calculs que sur ces moyennes.

La quatrième série ne présente pas assez de régularité pour pouvoir servir à la détermination des valeurs de φ et de x'; sa constante H a été obtenue par tâtonnement, et cette valeur même est encore trop petite, ainsi que cela résulte des expériences sur deux plans. Les irrégularités de cette série proviennent principalement de la difficulté avec laquelle cette surface se mouille et de cette circonstance que sa surface, n'ayant pas été travaillée, ne présente pas un véritable plan.

La série E représente un ménisque négatif; en la combinant avec la série A, on pourrait essayer de construire la courbe que présenterait le mercure sec sur un plan débarrassé de tout liquide étranger; mais une pareille recherche serait prématurée dans l'état actuel de la théorie et des expériences. On comprend de même que les valeurs de φ et des épaisseurs x' ne doivent être considérées que comme des valeurs incertaines, qui peuvent seulement servir à donner une idée des différences qui existent entre les liquides sous ce rapport.

Mais si ces résultats ne sont qu'approximatifs, notre tableau en contient d'autres dont la netteté ne laisse rien à désirer.

En effet, il fait voir qu'*un même corps solide soulève des poids très-différents du même liquide, selon que sa surface agissante est plus ou moins polie,* et que ces poids augmentent avec le degré de poli donné à cette surface; la surface fondue du verre à vitres ne présente pas un plan comme celle de la glace, mais chaque partie infiniment

petite est plus rigoureusement *unie* que ne l'est la surface artificiellement polie de celle-ci, laquelle à son tour est de beaucoup supérieure à la glace doucie, quoique les matières de ces deux glaces, provenant de la même fabrique, soient rigoureusement identiques.

Les mêmes faits se sont reproduits avec les ménisques en cire (modèles 1 à 5, 14 et 15); les différences sont souvent tellement petites, qu'elles tombent entre les limites des erreurs, mais toutes celles qui ont pu être bien constatées prouvent que le platine, le cuivre rouge et jaune, les verres à glaces et à vitres et le cristal (14) n'exercent d'action différente qu'en raison du degré de poli variable de leurs surfaces, mais non par suite d'une force inhérente à leur substance.

Ce résultat s'accorde très-bien avec notre théorie : la couche adhérente agissant par sa section transversale entière doit soulever d'autant plus de liquide qu'elle est plus épaisse, et ce poids de liquide doit être ou proportionnel à cette épaisseur ou du moins dans un rapport direct avec elle. La surface d'un corps dépoli est composée d'un nombre infini de petites rugosités dont les sommets seuls portent la couche active, tandis que le nombre de sommets ou de points matériels, situés dans un même plan, augmente avec le poli de la surface; l'épaisseur de la couche active augmente donc en même temps.

Cette couche venant à se continuer dans la surface même du ménisque, il faudra probablement remplacer dans nos formules le rayon d'activité infiniment petit que nous avons attribué à la force attractive par un rayon égal à la moitié de cette épaisseur, afin de faire disparaître les dernières différences entre le calcul et l'expérience.

Un autre résultat également remarquable résulte de la série E; elle prouve que le ménisque du mercure recouvert d'un liquide mouillant est loin de présenter une surface hémisphérique, ainsi que l'avaient supposé Poisson et Gay-

Lussac. La courbe de sa surface appartient à la classe des courbes élastiques, comme celle des autres liquides.

On devra se rappeler que nous avons trouvé les valeurs suivantes de H^2 :

		mmq
Eau distillée sur un plan douci....	+	9,308
» poli.....	+	10,934
» fondu...	+	11,222
Cire sur un plan poli............	+	7,058
Cire et mercure sur un plan poli...	—	4,326

B. *Action capillaire de deux plans parallèles.*

Soit $2a$ la distance des deux plans, et supposons à la distance a de chacun d'eux un plan mathématique, qui sépare le liquide soulevé ou abaissé en deux moitiés, dont chacune pourra être considérée comme appartenant à l'un des plans matériels. La formule (1) s'appliquera comme dans le cas précédent et l'on aura

$$(1+p^2)^{-\frac{1}{2}} = -\frac{y^2}{H^2} + C, \quad p = \frac{\sqrt{H^4 - (H^2 C - y^2)^2}}{H^2 C - y^2}.$$

Soit h la hauteur à la distance a et h_1 la hauteur à la paroi, et supposons le liquide tangent à celle-ci, on a

$$C = \frac{H^2 + h^2}{H^2}$$

et

(7) $$h_1^2 = H^2 + h^2;$$

d'où

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\sqrt{H^4 - (h_1^2 - y^2)^2}}{h_1^2 - y^2}$$

et

(8) $$\int_a^x y\,dx = \frac{1}{2}\sqrt{H^4 - (h_1^2 - y^2)},$$

qui devient, pour $x = 0$:

$$(9) \qquad \int_a^0 y dx = \frac{H^2}{2}.$$

L'équation de la courbe $x = \int \frac{(h_1^2 - y^2) dy}{[(h_1^2 - h^2)^2 - (h_1^2 - y^2)^2]^{\frac{1}{2}}}$ ne peut pas s'intégrer sous forme finie, mais ayant substitué dans toute cette recherche les surfaces aux mesures linéaires, nous pouvons nous borner à appliquer l'équation (8) qui nous fournit tous les moyens de vérification dont nous pouvons avoir besoin.

Dans le cas où la courbe ne deviendrait pas tangente, il faudrait que l'angle φ' fût donné, mais on a vu que la réalité de ce cas est douteuse et, dans tous les cas, nous ne sommes pas à même de faire aucune expérience exacte à ce sujet.

Du reste Poisson a fait voir comment on peut, dans chaque cas, effectuer le calcul de la courbe au moyen des tables des fonctions elliptiques, et M. Hagen a construit une petite table à double entrée qui permet de trouver la valeur de $2a$, celles de H^2 et de h étant données.

Mais il vaudra généralement mieux avoir recours, dans ce cas, aux méthodes graphiques. En effet on connaît H^2, on partage cette valeur en un nombre de parties d'autant plus grand que l'on voudra trouver $2a$ avec plus d'exactitude; en ajoutant successivement ces différentes parties, on calculera pour chaque surface la valeur de y au moyen de la formule (8) et la valeur de l'angle φ au moyen de la formule

$$S \sin\varphi = S_y;$$

on trace au sommet de la précédente ordonnée une droite qui fasse avec l'axe des abscisses l'angle φ, et le point de cette droite, dont la distance verticale à cet axe est égale à y, sera un nouveau point de la courbe cherchée; et ainsi de suite.

On pourra également se servir avec avantage des rayons

de courbure, calculés d'après la formule (1), et dans ce cas on emploiera la méthode que M. Poncelet a donnée pour la construction de la courbe élastique.

Les modèles en cire sont très-utiles pour les expériences sur deux plans parallèles : les ménisques se forment avec une régularité parfaite, on peut enlever toutes les parties qui gênent ou qui rendent l'observation moins facile, et les plans sont maintenus à une distance invariable par les ménisques eux-mêmes ; de sorte que l'on peut trouver l'ordonnée et l'abscisse de chaque point de la surface. Je n'ai pas pu prendre les mesures correspondantes pour les ménisques liquides : pour le faire, il faudrait pouvoir faire mouvoir les deux plans sans altérer ni leur distance ni leur parallélisme, ou bien il faudrait disposer un cathétomètre à double mouvement, vertical et horizontal. Et lors même que l'on disposerait d'instruments de ce genre, on aurait encore à se préserver contre les variations dans la hauteur du liquide pendant des expériences de longue durée, variations qui deviennent naturellement d'autant plus sensibles que les plans sont plus rapprochés.

Je me suis borné à déterminer aussi exactement que possible les valeurs de $2a$, de h et de h_1 pour les diverses surfaces et pour des distances que j'ai fait varier depuis les plus petites que l'on puisse mesurer avec certitude jusqu'à celles qui, pouvant être considérées comme infinies, font reparaître la courbe qui se forme sur un seul plan.

Le calcul n'ayant pas été appliqué aux ordonnées elles-mêmes, je n'ai pas cru devoir transcrire ici toutes les valeurs que l'observation a fournies, mais leurs moyennes sont exactement reproduites *Pl. III, fig.* 10. Chacune des courbes qui s'y trouvent est la moitié de la section de la surface d'une colonne liquide soulevée ou abaissée entre deux plans ; la demi-distance de ces deux plans est donnée par la distance à l'origine des coordonnées du point dans lequel la courbe rencontre l'axe des abscisses ; pour chaque valeur

de x la figure donne la hauteur du point correspondant de la courbe au-dessus ou au-dessous du plan horizontal que l'on fait passer par le point le plus bas ou le plus élevé de celle-ci.

Du reste l'inspection seule des courbes qui se trouvent au-dessous de l'axe des abscisses, fait voir que celles-ci, aussi bien que celles qui se trouvent au-dessus de l'axe, diffèrent très-notablement d'un quart de cercle, et qu'elles se rapprochent graduellement de la forme du cercle, mais sans jamais l'atteindre.

I. — *Cire entre deux glaces polies parallèles.*

LETTRE dont la courbe est marquée Pl. III, fig. 10	NUMÉRO du modèle.	DISTANCE des plans $2a$.	HAUTEUR du milieu h.	HAUTEUR à la paroi h_1.	$H^2 = h_1^2 - h^2$.	$2ah$.	SURFACE du ménisque m.	SURFACE totale $2ah + m$.
a	6	8,020	0,53	2,72	7,117	4,251	3,026	7,277
b	7	4,752	1,12	2,79	6,530	5,322	1,751	7,073
c	8	2,436	2,71	3,72	6,494	6,601	0,581	7,182
d	9	1,970	3,37	4,20	6,283	6,639	0,372	7,011
e	10	1,460	4,76	5,38	6,287	6,949	0,203	7,152
f	11	1,010	6,66	7,15	6,767	7,060	0,108	7,168
g	12	0,690	9,53	9,88	6,793	6,576*	0,054	6,684
h	13	0,410	16,87	17,08	7,129	6,917	0,027	6,944

* Il paraît évident que les deux glaces du n° 12 se sont légèrement dérangées et que leur distance est devenue plus grande que celle que l'on aurait déterminée d'avance.

II. — *Cire et mercure entre deux glaces polies parallèles.*

LETTRE dont la courbe est marquée Pl. III, fig. 10.	NUMÉRO du modèle.	DISTANCE des plans $2a$.	HAUTEUR du milieu h.	HAUTEUR à la paroi h_1.	$H^2 = h_1^2 - h^2$.	$2ah$.	SURFACE du ménisque m.	SURFACE totale $2ah + m$.
a_1	6	8,020	0,25	1,97	3,818	2,005	2,188	4,193
b_1	7	4,752	0,49	2,09	4,128	2,328	1,644	3,972
c_1	8	2,436	1,21	2,21	3,420	2,947	0,600	3,547
d_1	9	1,970	1,89	2,64	3,397	3,723	0,344	4,067
e_1	10	1,460	2,73	3,16	2,533	3,986	0,131	4,117
f_1	11	1,060	3,86	4,21	2,824	4,092	0,087	4,179
g_1	12	0,690	5,61	5,78	1,936	3,871*	0,025	3,896
h_1	13	0,410	10,02	10,18	3,232	4,108	0,012	4,108

* Il paraît évident que les deux glaces du n° 12 se sont légèrement dérangées et que leur distance est devenue plus grande que celle que l'on avait déterminée d'avance.

III. — *Eau distillée entre deux plans* doucis.

DISTANCE $2a$.	HAUTEUR au centre h.	HAUTEUR à la paroi h_1.	$2ah$.	$H^2 = h_1^2 - h^2$.
20,0	0,04	3,08	0,80	9,48
18,0	0,06	3,09	1,08	9,54
16,0	0,12	3,12	1,92	9,72
14,0	0,14	3,10	1,96	9,59
12,0	0,30	3,16	3,60	9,89
10,0	0,53	3,20	5,30	9,96
8,0	0,70	"	5,60	9,75
6,0	1,10	3,32	6,60	9,81
5,0	1,40	3,48	7,00	10,15
4,0	2,06	3,62	8,12	8,86
3,5	2,46	3,88	8,61	9,00
3,0	2,98	4,20	8,94	8,75
2,5	3,68	4,65	9,20	8,13
2,0	4,62	5,58	9,24	9,79
1,5	6,52	7,20	9,80	9,33
1,0	9,94	10,39	9,94	9,15
0,9	10,98		9,88	
0,7	13,59	13,89	9,51	8,24
0,6	16,00	16,27	9,60	8,71
0,5	18,72	18,96	9,36	9,04
0,36	27,68		9,69	
0,18	53,18		9,57	

IV. — *Eau distillée entre deux surfaces* polies.

DISTANCE $2a$.	HAUTEUR au centre h.	HAUTEUR à la paroi h_1.	$2ah$.	$H^2 = h_1^2 - h^2$.
15,0	0,08	3,26	1,20	10,62
12,5	0,20	"	2,50	10,59
10,0	0,42	3,30	4,20	10,71
8,0	0,74	3,34	5,92	10,60
7,0	1,00	"	7,00	10,15
6,0	1,32	3,48	7,92	10,37
5,0	1,60	3,68	8,00	10,95
4,5	1,93	3,78	8,68	10,56
4,0	2,18	3,96	8,72	10,93
3,5	2,44	4,10	8,54	10,86
3,0	3,01	4,49	9,03	11,10
2,75	3,56	4,80	9,79	10,37
2,50	3,95	5,06	9,87	10,00
2,25	4,39	5,35	9,88	9,35
2,00	4,98	5,84	9,96	9,31
1,75	5,66	6,40	9,94	9,48
1,50	6,62	7,16	99,3	7,44
1,00	10,60	11,00	10,60	8,64
0,40	26,72	26,88	10,69	8,58
0,20	56,10		11,22	

V. — *Eau distillée entre deux surfaces fondues.*

DISTANCE $2a$.	HAUTEUR au centre h.	HAUTEUR à la paroi h_1.	$2ah$.	$H^2 = h_1^2 - h^2$.
1,5	7,48	8,02	11,22	8,37
1,0	11,72	12,10	11,72	9,05
1,0	11,60	12,08	11,60	11,36

Après avoir obtenu ces résultats, j'avais été accidentellement obligé d'interrompre les expérienees pendant une quinzaine; pendant ce laps de temps les plaques étaient restées plongées dans une cuvette remplie d'eau distillée, afin qu'elles fussent parfaitement mouillées à la reprise de l'expérience; elles ont donné alors les résultats suivants :

1,5	8,72	9,37	13,08	11,75
2,0	6,40	7,14	12,80	9,76
3,0	4,01	5,05	12,03	9,42
3,5	3,42	4,54	11,97	8,91
4,0	2,90	4,48	11,60	11,66
5,0	2,22	3,92	11,10	10,43
6,0	1,60	3,50	9,60	9,69
8,0	1,08	3,34	8,64	9,98
10,0	0,72	3,37	7,20	10,85
12,5	0,47	3,27	5,87	10,47
15,0	0,15	3,20	2,25	10,22

Les tableaux I et II sont complets et ils fournissent la preuve de l'exactitude de la théorie; le volume du liquide soulevé ou déprimé entre les deux plans, quelle que soit leur distance, est exactement le double de celui qui est porté par l'un de ces plans, agissant isolément; la détermination de H^2, au moyen des valeurs de h et de h_1, n'est pas susceptible d'une grande exactitude à cause de la difficulté de déterminer le véritable sommet de l'ordonnée maximum. Nous avons vu que la valeur fournie par la mesure directe doit toujours être un peu trop petite, et c'est en effet ce qui arrive.

Pour les autres liquides, la marche des expériences est absolument la même que pour la cire; le produit $2ah$ approche de la valeur de H^2 à mesure que la distance des plans diminue et que la surface du ménisque s'amoindrit avec elle, jusqu'à ce qu'enfin cette dernière devienne négligeable par rapport au degré d'exactitude de nos expériences actuelles. L'influence des différentes surfaces se trouve de nouveau confirmée de la manière la plus complète; enfin l'observation que j'ai eu l'occasion de faire au sujet de l'effet inattendu d'un contact prolongé de la surface et du liquide, et au sujet de l'augmentation de la valeur de H^2 qui en résulte, cette observation me semble avoir une certaine importance, quoique je ne sois en état actuellement ni de l'expliquer ni même de la rattacher à aucune hypothèse probable, à moins qu'on ne veuille admettre une certaine imbibition du liquide dans le corps solide.

C. *Action capillaire d'une surface cylindrique convexe.*

Aucune expérience n'a encore été tentée, que je sache, pour déterminer la surface et le volume du ménisque soulevé ou déprimé par une surface cylindrique convexe, et pourtant ces expériences méritent de beaucoup la préférence sur celles que l'on a d'habitude d'exécuter au moyen

des surfaces cylindriques concaves. En effet, toute la surface du liquide se trouve ici sous les yeux de l'observateur, il peut se servir de corps opaques aussi bien que de substances transparentes, il peut à son gré modifier l'état de la surface, etc.

Les difficultés sont les mêmes dans les deux cas, en ce qui concerne l'intégration de l'équation de la surface et la cubature du volume du liquide. Poisson a développé les formules qui s'appliquent dans ce cas, et il a été conduit à une expression très-simple, pourvu que le diamètre du cylindre soit très-petit par rapport à la constante H.

Mais cette dernière condition ne peut pas être remplie si l'on veut que les surfaces soient encore mesurables ; nous avons donc de nouveau considéré cette courbe, formée comme un polygone, et après avoir exactement déterminé les ordonnées des points suffisamment rapprochés de ce polygone, nous avons calculé le volume de chaque élément du solide produit par la révolution de l'élément correspondant de la surface autour de la surface convexe du cylindre, dont le diamètre est connu. La somme de ces éléments, divisée par le contour de la base du cylindre, devait être égale à H^2, si l'hypothèse de Laplace était exacte, d'après laquelle un plan peut être ployé et enroulé d'une manière quelconque, sans que le volume du liquide qu'il fait monter au-dessus ou baisser au-dessous du plan de niveau éprouve le moindre changement.

Voici les résultats des expériences que j'ai faites avec des ménisques en cire ; H_1^2 représente le rapport du volume du ménisque à la périphérie du cylindre.

LETTRE dont la courbe est marquée Pl. III, fig. 11.	NUMÉRO du modèle en cire.	AIRE de la section du ménisque.	DIAMÈTRE extérieur du cylindre.	H_1^2.	
		Ménisques positifs.			
		mmq	mm		
a	16	2,5875	52,80	2,431	Cylindres en verre.
b	17	2,0531	13,97	2,192	
c	18	1,8577	6,580	2,286	
d	19	1,7910	3,346	2,457	
e	20	1,0765	1,208	2,687	Cylindre en acier poli.
		Ménisques négatifs.			
a_1	16	1,6069	52,80	1,513	Cylindres en verre.
b_1	17	1,5147	13,97	1,561	
c_1	18	1,2925	6,580	1,414	
d_1	19	1,0575	3,346	1,427	
e_1	20	0,6383	1,208	1,269	Cylindre en acier poli.

D'après ce que nous avons vu pour les surfaces planes, nous devions nous attendre à retrouver ici les constantes $H^2 = 7,1$ et $= 4,0$ à $4,1$; tandis que nous trouvons des valeurs qui ne dépassent guère le tiers de celles-ci.

Ce résultat me semble mériter la plus sérieuse attention, et je regrette vivement que l'excessive longueur des calculs et la durée des expériences ne m'aient pas permis de répéter cette recherche avec d'autres liquides, ce que je ne manquerai pas de faire par la suite.

Je m'abstiendrai pour le moment de tirer aucune conclusion de ces expériences; des différences de cet ordre ne peuvent pas être attribuées à des erreurs commises dans la cubature du volume, car on démontre facilement que toute la partie du solide de révolution que l'on a négligée et qui s'étend à l'infini, est réellement négligeable; mais ces expériences démontrent que de nouvelles recherches sont devenues nécessaires, et que l'hypothèse que nous venons de soumettre à l'épreuve de l'expérience est loin d'être mise hors de doute. Si maintenant on compare nos résultats avec ceux qui ont été obtenus par Simon et confirmés par M. Bède pour des surfaces concaves, et d'après lesquels le volume du liquide soulevé ou abaissé serait plus grand que le produit de la constante et de la périphérie, on ne pourra pas s'empêcher de reconnaître qu'il devient extrêmement probable que cette quantité, que l'on a supposée constante, est réellement une fonction du rayon de courbure de la paroi. Il serait facile de mettre ces faits en rapport avec ce que nous avons dit de l'épaisseur de la couche adhérente, et de déduire des variations de cette dernière les variations du volume liquide.

Mais les faits doivent avant tout être vérifiés de nouveau au moyen des surfaces convexes des cylindres à base circulaire ou elliptique, et même au moyen de surfaces courbes quelconques.

En se servant de cylindres à base elliptique, on obtient

des surfaces à double courbure extrêmement élégantes, surtout lorsque l'excentricité est considérable : le ménisque placé à l'extrémité du petit axe est alors très-élevé par rapport à celui qui se trouve à l'extrémité du grand axe et, d'après ce que nous venons de voir, la différence de hauteur est bien plus considérable que celle qui résulterait de la loi du volume égal par unité de circonférence.

Cette loi cesse complétement d'être applicable, lorsque le plan n'est plus considéré comme indéfini et que l'on veut examiner ce qui a lieu près des bords. Supposons, par exemple, qu'un plan large, mais mince, soit plongé dans un liquide qui le mouille; on obtient alors, près du bord, un ménisque qui est représenté *Pl. III, fig.* 12, 13 et 14 (modèles 1 à 5, 14 et 15). La *fig.* 12 représente le ménisque vu perpendiculairement à la grande face, la *fig.* 13 sa section et la *fig.* 14 enfin le développement des quatre faces.

La théorie ne sera complète que lorsqu'on pourra déterminer la hauteur du liquide à une distance quelconque du solide, quelle que soit la forme de celui-ci et quelle que soit l'état de sa surface. J'ai déjà pris, à cet effet, les mesures d'un assez grand nombre de courbes, telles que *ab*, *cd* (*fig.* 12 et 14); mais ces recherches ne sont pas assez avancées pour que je puisse me permettre d'en parler ici.

Je m'abstiendrai également de parler ici de l'action capillaire que les corps solides exercent sur les gaz et que j'ai cherché à écarter en chauffant mes plaques et en les tenant toujours mouillées; mais on verra tout à l'heure que non-seulement cet effet existe, mais qu'il peut même devenir extrêmement considérable.

De la construction des baromètres et des niveaux à bulles d'air.

Les résultats que nous avons obtenus dans ce Mémoire

sont susceptibles de fournir l'explication de plusieurs phénomènes curieux que l'on a constatés dans la marche de ces instruments, et de motiver théoriquement les procédés auxquels d'habiles constructeurs sont parvenus par la pratique seule.

Les effets capillaires qui ont lieu dans le baromètre ont donné lieu à beaucoup de travaux et de controverses; la constance de la valeur de la dépression pour un diamètre donné avait été si généralement admise, que l'on avait cru pouvoir recommander d'une manière toute spéciale les baromètres à siphon; mais l'expérience journalière fit bientôt voir que la branche la plus courte, toujours ouverte et dont la paroi et le mercure sont constamment recouverts d'une couche d'air et d'humidité, présente toujours aussi une courbure de la surface du mercure bien supérieure à celle qui existe dans la longue branche, qui est relativement sèche et vide d'air. Bessel a particulièrement remarqué des anomalies considérables sur un baromètre construit par M. Schiek de Berlin; la surface du mercure dans le vide est devenue insensiblement plane et même concave et elle n'a repris sa convexité qu'après qu'on avait fait passer dans le vide une bulle d'air que l'on éloignait ensuite; mais il est évident que cette bulle d'air non desséchée était suffisante pour détruire le ménisque positif de mercure.

On attribue actuellement les variations irrégulières que l'on observe aux différences dans la substance du verre, et l'on donne pour règle aux constructeurs de ne se servir que du verre le plus dur et le moins fusible.

Je crois pouvoir affirmer que toutes ces différences proviennent de l'état de la surface, qui non-seulement n'est pas le même pour différents verres, mais qui varie avec le temps pour un même verre. Non-seulement il y a des verres qui ressuient, selon le terme employé par les verriers, c'est-à-dire qui se dépolissent spontanément, mais la haute température à laquelle ils sont exposés pendant

l'ébullition du mercure suffit pour altérer l'état de la surface; aussi peut-on bien comprendre que M. Schiek se contente de remplir ses baromètres de mercure chaud sans le faire bouillir dans le tube même.

Le mécanicien Manch, de Cologne, a montré à la Société des Naturalistes allemands des tubes en siphon dont les deux branches avaient été rodées et ensuite repolies, ce qui faisai diminuer la dépression capillaire. Nous ne pouvons guère prévoir actuellement quel doit être l'effet de ces opérations mécaniques; nous avons bien pu constater que l'effet diminue pour un seul liquide à mesure que la surface devient plus rugueuse, mais l'effet qui s'exerce sur deux liquides superposés dépendra du rapport dans lequel chacun des deux ménisques varierait individuellement.

Le niveau à bulle d'air doit présenter la plus grande sensibilité; il faut à cet effet que la bulle ne trouve pas dans la capillarité une résistance à son mouvement, ce qui aurait lieu si la paroi venait à sécher à l'endroit où se trouve la bulle. Le niveau deviendrait alors paresseux au départ et variable dans ses indications. Tous les bons constructeurs rodent et par là dépolissent l'intérieur des tubes qui servent à la construction des niveaux, et cette pratique se trouve suffisamment justifiée par la facilité avec laquelle un tube dépoli se mouille et reste mouillé, tandis qu'une surface fondue ou naturelle se mouille difficilement. Mais la plus mauvaise de toutes les surfaces serait celle que l'on obtiendrait en polissant artificiellement l'intérieur d'un tube, et c'est en effet ce que l'expérience confirme. On pourrait probablement augmenter encore leur sensibilité en augmentant leur rugosité, de même que l'on pourrait essayer de faire disparaître ainsi la dépression du mercure dans le baromètre, mais les défauts qui résulteraient de l'augmentation du frottement seraient bien plus considérables que l'amélioration qui aurait lieu par rapport à la capillarité.

TROISIÈME PARTIE.

RÉSUMÉ DES EXPÉRIENCES SUR LA CAPILLARITÉ PUBLIÉES PAR DIFFÉRENTS AUTEURS.

Il n'existe à ma connaissance qu'une seule expérience dans laquelle on ait tenté de mesurer les hauteurs de différents points d'une courbe capillaire. Cette expérience, faite par M. Hagen au moyen d'un plan dépoli en cuivre jaune, a donné les résultats suivants :

x.	y.
0,00	3,09
0,70	1,58
1,42	1,10
2,12	0,77
2,84	0,54
3,54	0,41
4,24	0,27
5,64	0,16
7,06	0,09
8,44	0,036

On voit que ces résultats s'accordent parfaitement avec les nôtres, seulement le plan dépoli de M. Hagen aurait été un peu plus lisse encore que nos surfaces doucies.

On a fait au contraire de nombreuses expériences pour déterminer la hauteur à laquelle les liquides montent ou s'abaissent entre deux plans parallèles. Depuis Newton, qui admettait pour l'eau une hauteur de 1 pouce lorsque les plans sont à 1 centième de pouce, ce qui fait $2\,ah$ et sensiblement $H^2 = 6^{mmq},447$, jusqu'à Gay-Lussac qui a trouvé une hauteur de $13^{mm},574$ pour une distance de 1,069, ce qui donne $H^2 = 14,524$, presque chaque observateur a trouvé un nombre différent, et, il faut bien l'avouer, tous ces nombres si différents entre eux étaient représentés comme

s'accordant parfaitement avec la théorie et avec les résultats des expériences faites par le moyen de tubes capillaires.

Haüy et Trémery ont trouvé $h=6,5$ pour une distance des deux plans de 1 millimètre.

Monge a obtenu les résultats suivants :

$2ah.$	$2a.$
mm	mm
9,545	0,273
13,801	0,184
15,691	0,094

Ce sont les seules expériences de ce genre connues qui fournissent une constante aussi élevée que celle qui a été trouvée par Gay-Lussac et dont Laplace et Poisson se sont presque uniquement servis pour vérifier les résultats du calcul. Une pareille élévation n'a pu avoir lieu que dans des circonstances tout à fait exceptionnelles, et il est à regretter que ces dernières expériences n'aient jamais été décrites par leur auteur même.

Simon a donné une série d'observations sur l'ascension de l'eau entre deux plans parallèles placés à différentes distances ; il trouve pour la distance de 1 millimètre la hauteur 9,468 et comme maximum des valeurs de $2ah$, le nombre 10,34 qui correspond à une distance de 0,14 et que l'on peut admettre comme très-peu différent de la véritable valeur de H^2, ce qui fait voir que ses plans étaient d'un poli moins parfait que les nôtres.

Deux plans de laiton ont donné à M. Hagen pour l'eau distillée des nombres qui variaient de 11,296 à 12,222, tandis qu'avec un seul plan le même auteur aurait trouvé $H^2=9,548$; mais cette différence s'explique immédiatement lorsqu'on remarque que ce dernier plan était dépoli (*matt geschliffen*), tandis que les autres étaient polis, quoique d'une manière imparfaite (*schwach geschliffen*).

On peut dire avec raison que deux causes ont principalement contribué à retarder les progrès de la partie expérimentale de cette question ; ces causes sont l'emploi presque exclusif des cylindres concaves d'un très-petit diamètre intérieur et la division du travail entre les géomètres toujours disposés à faire abstraction des conditions particulières dans lesquelles les expériences ont été faites, et les expérimentateurs qui ne tiennent pas toujours suffisamment compte des limites entre lesquelles les lois trouvées par le calcul restent applicables. Ces limites varient du reste selon le degré d'exactitude des expériences elles-mêmes ; on comprend, par exemple, que la loi de l'égalité des élévations entre deux plans placés à la distance a et un tube capillaire du diamètre $2a$, ait pu paraître rigoureusement vraie pour une certaine valeur de a et pour un certain degré de précision dans les expériences, et qu'elle cesse de l'être lorsqu'on augmente la valeur de a ou bien lorsqu'on améliore les moyens d'observation de manière à pouvoir déterminer avec certitude une décimale de plus. Cette limite, qui était de $\frac{1}{100}$ de pouce du temps de Newton, se trouverait actuellement à $\frac{1}{100}$ de millimètre environ d'après les expériences de Simon. Les expériences faites au moyen de tubes de différents diamètres et ramenées d'après cette loi à ce qu'elles auraient donné pour un même diamètre, ne pourraient donc pas donner des résultats identiques, lors même que toutes les causes de variations que nous avons signalées dans ce Mémoire n'existeraient pas.

En effet, M. Brewster (1) a calculé, d'après cette loi et d'après les expériences connues, les hauteurs auxquelles l'eau se serait élevée dans un tube capillaire du diamètre intérieur de $\frac{1}{100}$ de pouce anglais dans chaque cas, et le produit de cette hauteur et du diamètre admis devrait être un nombre constant, tandis que l'on trouve les nombres

(1) *Edinb. Encycloped.*, t. V, p. 406.

suivants :

D'après les expériences de :

21..... Haüy et Trémery,
26..... Hallström,
32..... Brewster (tubes lavés avec une dissolution de potasse caustique),
39..... Musschenbroek,
40..... Young (moyenne),
43..... Weitbrecht,
46 ..... Guyton de Morveau,
48..... Martin,
53..... Atwood.

Nous avons déjà cité les expériences de Simon sur les tubes, et nous avons fait remarquer qu'elles viennent à l'appui de nos considérations théoriques; elles ont été tout récemment vérifiées et confirmées par M. Bède. Il nous resterait à citer un grand nombre de travaux importants sur ce sujet, tels que les Mémoires de MM. Frankenheim, Buys-Ballot, Brunner, OErsted, Wilson, Emmet, et les Tables des dépressions du mercure de Cavendish, de Bouvard, de MM. Ivory, Desains, Danger et Bravais; mais ne nous étant occupé dans ce Mémoire que des points fondamentaux de la théorie sans rechercher les modifications dues à la densité ou à la nature différente des liquides, à leur température, à leur état électrique, etc., nous croyons devoir réserver la discussion de ces travaux jusqu'au moment où nous pourrons nous-même aborder l'étude des modifications de la force capillaire.

NOTE SUR LA CAPILLARITÉ;

Par M. G. WERTHEIM (1).

Communiquée à l'Académie des Sciences le 18 mai 1857.

La théorie de la capillarité repose sur cette hypothèse : que le volume de liquide, qui est élevé au-dessus du niveau, est proportionnel au contour de la section de la paroi solide, quelle que soit du reste la courbure de ce contour. Cette hypothèse énoncée par Laplace, et qui coïncide avec l'hypothèse de Young, sert de point de départ d'où l'on descend au développement de tous les cas particuliers et d'où l'on s'élève d'un autre côté à l'étude des forces moléculaires. Elle ne saurait donc être vérifiée avec trop de soin; malheureusement l'intégration de l'équation différentielle fondamentale n'ayant pu être effectuée que dans certains cas particuliers, la vérification expérimentale est restée renfermée entre des limites très-restreintes.

Pour faire cette vérification d'une manière plus générale, voici comment j'ai opéré : j'ai commencé par observer la courbe asymptotique, génératrice de la surface du ménisque soulevé par un plan; ayant mesuré, pour des abscisses très-rapprochées les unes des autres, les valeurs correspondantes des ordonnées au-dessus du niveau, on a ensuite construit cette courbe par points et l'on a déter-

(1) On reproduit cette Note dans les *Annales*, afin de mettre sous les yeux des lecteurs tout ce qu'on sait des travaux de M. Wertheim sur la capillarité. On n'a retrouvé dans les papiers de l'auteur aucun développement relatif aux expériences indiquées dans cette Note; quelques tableaux numériques paraissaient bien devoir s'y rapporter, mais il n'a pas été possible de les interpréter avec certitude et d'en rien tirer qui pût se joindre à la présente publication. (R.)

miné expérimentalement l'aire et la position du centre de gravité de la surface comprise entre cette courbe et les deux axes. On a fait ces mêmes déterminations pour les ménisques soulevés par un grand nombre de cylindres convexes de différents diamètres, et l'on a calculé, au moyen du théorème de Guldin, les volumes des solides engendrés par la révolution de ces surfaces autour des axes de leurs cylindres. On a relevé de la même manière la surface capillaire du liquide compris entre deux plans parallèles et placés à différentes distances (2α); soient h la hauteur au-dessus du niveau du point le plus bas de cette courbe, b l'aire de la section du demi-ménisque et l la largeur d'un plan : $2l(h\alpha + b)$ sera le volume du liquide soulevé.

Les quotients de tous les volumes que nous venons de trouver pour un même liquide et à la même température, divisés par les contours correspondants des corps solides, doivent être égaux entre eux si l'hypothèse est exacte et doivent fournir indistinctement la constante capillaire $\frac{a^2}{2}\sin\varphi$ (où l'on désigne par φ le complément de l'angle que l'élément extrême de la courbe fait avec la paroi).

Ce procédé ne s'applique pas aux surfaces cylindriques concaves; on ne peut y observer que l'élévation h du point le plus bas de la surface; c'est ce que j'ai fait pour un grand nombre de tubes d'un diamètre ou très-petit ou très-grand : dans ces deux cas limites, la constante se déduit de la seule valeur de h à l'aide des formules connues de Poisson.

Enfin, pour ne pas être complétement dépourvu de données sur les tubes d'une largeur moyenne, j'en ai fait tirer plusieurs en zinc, et, après avoir enduit de cire leurs surfaces intérieures, j'en ai plongé une extrémité dans une capsule pleine de cire fondue et maintenue à une température un peu supérieure à celle de fusion; l'ascension a lieu, et, après le refroidissement, la colonne intérieure et le ménisque conservent à très-peu près, l'une sa hauteur et

l'autre sa surface primitives, de telle sorte qu'après avoir dissous la paroi dans de l'acide sulfurique étendu, il reste un cylindre de cire terminé en haut par cette surface et en bas par un plan dont on a préalablement déterminé la position par rapport au niveau ; on mesure ensuite h et on détermine la valeur de b sur une section verticale passant par l'axe. Le tableau suivant contient les moyennes de tous les résultats que j'ai obtenus.

olumes portés (en millimètres) par 1 millimètre de périmètre (à une température de 10 à 15°, la cire exceptée).

		EAU distillée.	DISSOLUTION saturée de protochlorure de fer.	HUILE d'olive	CIRE vierge.	AL-COOL.	ETHER sulfurique.
	Diam. intérieur mm mm						
Tubes étroits..	De 0,15 à 1,8	7,537	6,182	3,720	3,507	3,072	2,618
Tubes moyens......	2,104	"	"	"	3,362	"	"
	5,246	"	"	"	3,146	"	«
	5,510	"	"	"	3,158	"	"
	6,244	"	"	"	3,221	"	"
Tubes larges........	De 12 à 30	<5,8, >5,6	<5, >3,7	3,7	3,366	3,1	"
Un plan.		5,148	3,264	3,457	3,470	3,169	"
Deux plans parallèles.	Distance.						
	9,740	5,187	3,329	3,779	"	3,254	2,673
	7,930	5,196	3,340	3,623	"	3,277	2,672
	5,344	5,179	3,532	3,952	"	3,178	2,649
	3,940	5,272	3,345	5,833	"	2,979	2,542
	2,640	5,142	3,432	3,899	"	3,088	2,505
	1,332	5,088	3,361	3,927	"	3,135	2,692
	0,882	5,133	3,597	3,807	"	3,185	2,703
	0,394	5,197	3,554	3,776	"	3,170	2,622
	0,236	5,192	"	3,821	"	3,272	2,732
Cylindres convexes. .	Diam. extérieur						
	34,25	5,071	2,915	3,397	"	3,021	"
	22,03	4,819	2,778	3,170	2,926	2,976	"
	14,92	4,727	2,615	2,778	"	2,764	"
	10,09	4,500	2,450	2,794	3,477	2,799	2,296
	4,86	3,953	2,187	2,753	2,691	2,730	2,371
	3,02	3,800	2,353	2,861	2,555	2,281	2,185
	1,648	3,057	2,262	2,451	2,089	1,732	2,470
	1,032	1,948	1,912	2,017	2,075	1,642	2,212
	0,676	1,988	1,674	1,564	1,790	1,398	"
	0,332	1,464	0,784	1,218	2,289	0,774	"

Des nombres contenus dans ce tableau on peut tirer les conclusions suivantes :

1° *Deux plans* parallèles soulèvent un volume constant quelle que soit leur distance, et lors même que cette distance est infiniment grande.

En ce qui concerne l'eau, la courbe que j'ai trouvée pour un seul plan s'accorde très-bien avec celle qui a été observée par M. Hagen ; de même les valeurs de h entre deux plans diffèrent peu de celles que Simon (de Metz) a trouvées : seulement ce dernier physicien a eu le tort de vouloir appliquer pour toutes les distances une loi que les géomètres n'ont jamais énoncée que comme étant approximativement vraie pour de très-petites distances.

2° La constante calculée d'après les expériences faites avec des *tubes étroits* est pour certains liquides égale, et pour d'autres de beaucoup supérieure à la constante déterminée au moyen de deux plans ; c'est accidentellement que pour l'eau le rapport entre ces deux valeurs est sensiblement égal à $\frac{\pi}{2}$, ainsi que l'a fait remarquer Simon : ce rapport est de près de 2 pour le chlorure et de 1 pour nos autres liquides.

3° Les *tubes larges* donnent une valeur qui est comprise entre les deux précédentes valeurs, lorsque celles-ci diffèrent entre elles, et qui leur est égale lorsqu'elles coïncident ; c'est ce qui a lieu pour l'alcool, et c'est pourquoi la seule expérience de vérification qui soit citée par Laplace et par Poisson a donné un résultat qui s'accorde parfaitement avec la formule ; il n'en eût pas été de même si Gay-Lussac, pour cette expérience, s'était servi d'eau au lieu d'alcool ; on comprend également pourquoi M. Frankenheim (1) a trouvé l'expérience en désaccord avec la formule, lors

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXII, p. 191.

même qu'il se servait de tubes d'un diamètre intérieur de 14 millimètres.

4° A mesure que les rayons des *cylindres convexes* diminuent à partir du plan où ce rayon est infiniment grand, le volume soulevé continue à diminuer pour les deux premiers liquides ; pour les autres, cette diminution commence à une certaine limite de courbure, et augmente graduellement et, à ce qu'il paraît, indéfiniment. Parmi les liquides que j'ai expérimentés, l'éther est celui qui présente le volume le plus constant ; malheureusement les résultats qui le concernent sont moins certains que les autres, malgré les précautions que j'ai prises pour en diminuer l'évaporation pendant l'expérience. Et, dans tous les cas, ce n'est pas à l'absence de la viscosité qu'il faudrait attribuer cette constance, des expériences comparatives faites avec l'eau pure et l'eau gommée m'ayant fait voir que la viscosité, tout en retardant l'instant où l'équilibre s'établit, n'a cependant aucune influence sensible sur cet état définitif.

Pour expliquer ces faits, on pourrait être tenté d'admettre que l'angle de contingence varie avec la courbure de la paroi ; mais on peut démontrer qu'il n'en est pas ainsi. En effet, considérons seulement les ménisques d'eau et de chlorure de fer soulevés par un plan, pour lesquels on aurait déjà $\varphi < 90°$, l'aire de la section serait

$$A = \frac{a^2}{2} \sin \varphi,$$

et l'ordonnée maxima

$$H = a\sqrt{2} \sin \frac{\varphi}{2} > a\sqrt{\sin \varphi},$$

tandis que l'expérience donne constamment

$$\sqrt{2A} > H.$$

Je démontre également que pour $\varphi = 90°$, on a les coor-

données du centre de gravité

$$x_1 = \frac{2}{3}\,\mathrm{H}, \quad y_1 = \frac{2}{3}\,\mathrm{H} - \frac{\sqrt{2}}{3}\,\mathrm{H} = 0,19525\,\mathrm{H};$$

à mesure que φ diminue, le centre de gravité s'éloigne de l'axe des ordonnées, tandis qu'il en est en réalité plus rapproché qu'il ne le serait d'après cette formule.

Il faudra donc recourir à une autre hypothèse et tenir compte, je crois, de l'épaisseur variable de la couche ou gaîne liquide qui adhère au corps solide; cette hypothèse m'a été suggérée par une série d'expériences que j'ai faites sur le soulèvement de la dissolution de chlorure de fer entre deux plaques de fer parallèles que j'ai fixées aux pôles d'un électro-aimant de Ruhmkorff; les extrémités inférieures de ces plaques plongent dans la dissolution, et l'on connaît déjà les valeurs de h et b pour les différentes distances 2α. Maintenant on fait passer dans l'appareil un courant dont on augmente graduellement et dont on mesure l'intensité, et l'on voit ce liquide magnétique s'élever entre les deux plans souvent jusqu'au double et au triple de sa hauteur primitive et la surface prendre la courbure qui convient à cette nouvelle hauteur; mais pour chaque intensité d'aimantation, le volume soulevé reste sensiblement constant quelle que soit la distance des deux plans, et en un mot les choses se passent comme si la constante capillaire avait été doublée ou triplée. Nous savons pourtant par les expériences de MM. Brunner et Mousson que l'attraction du liquide sur lui-même n'est pas changée par l'aimantation de celui-ci, et d'un autre côté, l'exiguïté des changements de forme que le liquide éprouve lorsque les surfaces polaires n'y plongent pas, et ce fait que l'augmentation du volume soulevé est indépendante de la distance des plans, prouvent qu'il ne s'agit pas d'un effet de l'attraction magnétique exercée à distance. Je pense donc que ces faits ne peuvent être expliqués que par l'augmentation d'épaisseur

de la couche adhérente, augmentation que l'on peut constater directement.

On comprend du reste que tout changement de température pouvant faire varier cette épaisseur, l'influence de la température peut être très-différente de celle que la théorie a prévue en ne tenant compte que de la dilatation du liquide.

TROISIÈME MÉMOIRE SUR LA PROPAGATION DE L'ELECTRICITÉ DANS LES CONDUCTEURS MÉDIOCRES (1);

Par M. J.-M. GAUGAIN.

112. Ce Mémoire se compose de deux parties complétement distinctes : dans la première j'expose des expériences dont le but est de mettre en évidence la propriété fondamentale de la force électromotrice; dans la seconde j'étudie les perturbations qui résultent ou de l'action de l'air ou de l'isolement imparfait des conducteurs. Les deux séries de recherches dont je vais rendre compte auraient dû naturellement se placer dans l'un ou l'autre des Mémoires déjà publiés; mais comme elles n'ont été terminées que depuis l'impression de ces Mémoires, j'ai été forcé de les reléguer dans un supplément.

PREMIÈRE PARTIE.

PROPRIÉTÉ FONDAMENTALE DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE.

113. Ohm a résumé dans une formule très-simple

(1) Les deux premiers Mémoires ont paru dans les numéros de mai et de novembre 1860 (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LIX, p. 5, et t. LX, p. 326).

(p. 108 de la traduction française) toutes les lois relatives à la distribution des tensions dans l'état permanent, et ces lois peuvent être énoncées de la manière suivante :

« 1° La tension d'une partie de circuit homogène quelconque varie progressivement dans toute l'étendue de cette partie, et pour des longueurs égales la variation conserve une valeur constante.

» 2° Quand on passe d'une partie de circuit à un autre, il se produit dans la tension une variation brusque qui est égale à la force électromotrice développée au point de contact.

» 3° Quand une cause quelconque fait varier la tension d'un point donné, tous les autres points du circuit éprouvent en même temps des déviations égales de tension. »

La première de ces propositions résulte de l'hypothèse fondamentale admise pas Ohm, et j'en ai constaté l'exactitude par les expériences citées dans mon premier Mémoire, nos 22 et 23. Il me restait à vérifier les deux autres propositions; elles sont la conséquence nécessaire du principe sur lequel Volta a basé la théorie de sa pile; mais comme ce principe, longtemps admis sans conteste, paraît être dans ces derniers temps tombé en discrédit, j'ai cru qu'il n'était pas superflu de le soumettre à de nouvelles vérifications.

114. La formule d'Ohm, dont je viens de parler tout à l'heure, a été établie pour les circuits fermés; mais il est clair qu'elle peut également s'appliquer aux circuits ouverts; car un circuit ouvert peut toujours être considéré comme un circuit fermé dans lequel on a introduit une résistance infinie; j'ai opéré tour à tour sur des circuits ouverts et fermés, mais la plupart de mes expériences ont été exécutées sur des circuits ouverts.

115. La méthode expérimentale que j'ai employée est extrêmement simple; elle consiste à prendre une pile formée d'un très-grand nombre de petits éléments bien isolés

et à constater, au moyen d'électroscopes à feuilles d'or, les tensions qui appartiennent aux divers points du circuit.

116. La pile dont j'ai fait usage pour la plupart de mes expériences était formée de 140 petits éléments à couronne de tasses et de 490 éléments de Pulwermacher. Tous ces éléments étaient mouillés avec de l'eau de source sans addition d'acide. Les premiers étaient portés sur des petits bâtons de gomme laque et les seconds étaient suspendus au moyen de longs fils de soie blanche. La pile de Pulwermacher n'est pas assurément la plus convenable qu'on puisse employer pour les recherches relatives à la tension. Je m'en suis servi parce que je n'en avais pas d'autre à ma disposition; mais cette pile est plus énergique et moins inconstante que je ne l'avais supposé. Lorsqu'elle vient d'être mouillée, les courants dérivés qui s'établissent entre les éléments consécutifs atténuent notablement les tensions polaires; ces tensions augmentent quand l'eau s'est en partie évaporée; plus tard elles décroissent quand l'appareil se dessèche tout à fait; mais elles restent sensiblement constantes pendant une heure au moins, et ce temps est bien suffisant pour exécuter les diverses expériences que je vais rapporter. Quand l'ensemble de la pile est bien isolé, qu'aucune communication ne peut s'établir entre deux éléments éloignés l'un de l'autre, les courants dérivés qui s'établissent entre les éléments consécutifs n'affaiblissent pas les tensions polaires, de manière à les rendre inappréciables, comme on le verra par les nombres que j'aurai occasion de citer.

117. Voici les principaux résultats auxquels je suis arrivé :

1° La pile étant isolée, si l'on met l'un des pôles en communication avec le sol, on obtient, comme on le sait, une série de tensions de même signe qui vont en croissant d'un pôle à l'autre; mais ce que l'on n'a pas remarqué généralement, et ce qui est important pour la discussion,

c'est que ces tensions persistent, quand la communication avec le sol est rompue et que la pile se retrouve complétement isolée; à la longue, il est vrai, il se produit une modification, quand l'appareil est abandonné à lui-même; les pôles opposés finissent avec le temps par prendre des tensions égales et contraires; mais il paraît certain que cette modification lente est le résultat de l'influence de l'air ambiant et l'on ne peut guère douter que, si cette influence était nulle, la distribution des tensions qui s'établit, quand un point du circuit est mis en communication avec le sol, ne persistât indéfiniment après la suppression de cette communication.

118. 2° Quand la pile est isolée et que les tensions polaires sont égales et de signes contraires, chacune d'elles est égale à la moitié de la tension que prend l'un des pôles, lorsque le pôle opposé communique avec le sol. Lorsque la pile de 630 éléments, dont j'ai parlé n° 116, est abandonnée pendant longtemps à elle-même sans communication avec le sol, les électroscopes placés aux deux pôles finissent par prendre des tensions égales, et la divergence commune des feuilles d'or, mesurée à l'extrémité de ces feuilles, est de 12 millimètres. Les choses étant en cet état, si l'on touche un des pôles avec la main pendant un instant seulement, la divergence des feuilles d'or devient nulle au pôle touché et s'élève à 24 millimètres au pôle opposé. Comme je l'ai dit dans le numéro précédent, cette nouvelle distribution des tensions persiste longtemps après qu'on a cessé de toucher aucun point de la pile; il faut un quart d'heure au moins pour que la distribution primitive se rétablisse sous l'influence de l'air.

119. Ce résultat, tout d'abord indiqué par Volta, a été contesté; des observateurs habiles ont trouvé que la tension était tout à fait inappréciable dans le cas d'une pile isolée, bien que cette tension pût devenir très-notable, lorsqu'un des pôles communiquait avec le sol; mais il est aisé d'ex-

pliquer cette divergence; elle tient à ce que les savants dont je viens de parler ont opéré sur des piles composées d'une vingtaine d'éléments seulement et qu'ils ont été obligés, pour constater les tensions, d'avoir recours au condensateur. La perturbation causée par l'emploi de cet instrument explique le résultat obtenu; on peut aisément le reconnaître en se reportant aux considérations indiquées par Ohm (p. 113 et suivantes de la traduction française).

Lorsque la pile est isolée, la tension transmise au condensateur dépend des rapports de grandeur qui existent entre le condensateur et la pile. Si, conformément aux notations d'Ohm, nous désignons par u la tension que possède, après le contact établi, le point du circuit qui est mis en communication avec le condensateur, par u' la tension du même point avant le contact, par r l'espace sur lequel l'électricité se trouve répandue dans le circuit galvanique, par R l'espace qu'elle occupe dans le condensateur, enfin par m la force condensante de cet instrument, et si, pour plus de simplicité, nous supposons que la répartition de l'électricité soit uniforme dans les espaces R et r, la tension u sera exprimée par la relation

$$u = \frac{mru'}{r + m\mathrm{R}}.$$

Lorsque l'un des pôles communique avec la terre, la terre doit être considérée comme faisant partie du circuit, r devient infiniment grand par rapport à $m\mathrm{R}$ et alors la formule précédente se réduit à

$$u = mu'.$$

Appliquons cette formule à un cas particulier. Supposons que la force condensante de l'instrument employé soit égale à 100, que l'on ait $r = \mathrm{R}$ et que la force électromotrice de la pile soit 2; dans le cas de la pile isolée, la

tension u' du pôle positif sera $+ 1$ et la tension u transmise par ce pôle au condensateur aura pour valeur $+ \frac{100}{101}$, elle sera un peu plus petite que l'unité. Quand le pôle négatif sera mis en communication avec le sol, la tension u' du pôle positif sera $+ 2$ et la tension u communiquée au condensateur sera égale à 200. La tension transmise au condensateur sera donc environ deux cents fois plus petite dans le cas de la pile isolée que dans le cas de la pile communiquant au sol. Cet exemple fait voir quelles erreurs on peut commettre, lorsqu'on se sert du condensateur pour mesurer les tensions des circuits galvaniques.

120. 3° La pile étant isolée, supposons que par un contact de quelques instants on ait préalablement réduit à zéro la tension du pôle zinc et porté à sa valeur maximum la tension du pôle cuivre ; les choses étant en cet état, si l'on prend une lame métallique pourvue d'un manche isolant, qu'on l'électrise positivement au moyen d'une machine électrique ou d'un électrophore et qu'ensuite on la mette en communication soit avec le pôle zinc, soit avec tout autre point de la pile, on voit au moment du contact tous les électroscopes diverger à la fois et tous indiquent le même accroissement de tension ; cet accroissement ne varie pas avec le point touché si la quantité d'électricité apportée par la lame au circuit reste toujours la même.

C'est pour la plus grande facilité de l'énonciation que j'ai supposé la pile chargée d'une seule espèce d'électricité ; la distribution initiale des tensions est en réalité tout à fait indifférente ; il est également indifférent que l'électricité apportée par la lame soit ou non de même nature que celle qui appartient déjà au point touché ; dans tous les cas l'accroissement *algébrique* de tension est le même pour tous les points du circuit. Quand les tensions initiales sont les unes positives, les autres négatives, et que l'électricité apportée du dehors est positive, l'accroissement *algébrique*

de tension qu'éprouvent les parties du circuit qui primitivement étaient négatives, peut être accusé, suivant les circonstances, par une diminution ou une augmentation de la divergence des feuilles d'or. L'uniformité de l'accroissement ne s'aperçoit pas aussi bien du premier coup d'œil, mais elle n'en subsiste pas moins et se constate sans difficulté.

Bien que l'expérience qui précède soit excessivement simple, je ne crois pas que personne l'ait faite jusqu'ici, et elle me paraît fournir une démonstration aussi directe que possible du principe qui a conduit Volta à la découverte de sa pile. Cet illustre physicien s'est bien sûrement trompé en admettant que la force électromotrice résulte exclusivement du contact du cuivre et du zinc; il paraît aujourd'hui hors de doute que la force qui se développe au contact des métaux est extrêmement petite en comparaison de celle qui prend naissance au contact du zinc et du liquide; mais d'après ce qui précède il me paraît démontré que *la force électromotrice a pour effet de maintenir une différence constante entre les tensions des conducteurs qui sont placés à droite et à gauche du lieu* (*quel qu'il soit*) *où elle prend naissance.*

121. 4° L'expérience que je vais rapporter a été entreprise dans le but de vérifier la proposition suivante qui a été mise en avant par un physicien éminent, M. A. de la Rive (*Traité d'Électricité*, t. II, p. 627 et 628). « La tension électrique qu'acquiert chaque pôle dépend non-seulement de l'intensité de la force électromotrice, mais de la conductibilité plus ou moins imparfaite de la pile elle-même..... La tension des deux pôles serait la plus grande possible, si on pouvait concilier avec une grande force électromotrice une conductibilité très-imparfaite de la pile. » Cette proposition ne s'accordant pas avec les idées théoriques que j'ai adoptées, j'ai cru intéressant d'en constater expérimentalement l'exactitude.

Pour cela, j'ai noté d'abord les tensions polaires de ma pile de 630 couples, en laissant subsister des communications métalliques entre tous les éléments; puis, cela fait, j'ai divisé ces éléments en plusieurs groupes que j'ai réunis entre eux par des fils de coton et j'ai de nouveau constaté la tension des pôles : cette tension a été exactement la même que dans le premier cas, bien que la résistance eût été énormément augmentée par l'interposition des fils de coton.

122. Les expériences qui précèdent ayant été publiées dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (séance du 17 septembre 1860), M. de la Rive les a reproduites et appréciées dans un article de la *Bibliothèque universelle de Genève* (20 novembre 1860, t. IX, p. 249), et voici les observations qu'il a faites relativement à l'expérience que je viens de citer en dernier lieu : « Elle ne nous paraît rien prouver, dit-il, contre l'idée de la recomposition des deux électricités accumulées aux deux pôles à travers la pile elle-même. En effet, l'interposition des fils de coton entre les divers groupes dans lesquels la pile de 630 couples a été subdivisée, diminue bien évidemment la conductibilité de cette pile, mais en même temps elle diminue d'autant la puissance du couple dont les éléments sont séparés par un fil de coton. Or ces deux effets se compensent l'un l'autre; car si d'une part les deux électricités accumulées aux deux pôles ont moins de facilité à se réunir à cause de la plus grande résistance que leur offre la pile, d'autre part la quantité d'électricité dont les deux pôles se trouvent respectivement chargés, est moindre à cause de l'affaiblissement des couples entre les éléments desquels le fil de coton a été interposé. Ajoutons d'ailleurs que quand il s'agit de l'électricité de tension, telle que celle qui se trouve accumulée aux deux pôles d'une pile de 630 couples, l'addition d'une résistance, telle que celle qui résulte d'un fil de coton mouillé, ne doit pas être très-sensible, tandis

qu'elle le serait au plus haut degré s'il s'agissait de l'électricité dynamique qui circulerait dans la pile quand son circuit serait fermé par un bon conducteur. »

123. Je ferai remarquer d'abord que je ne me suis point servi, comme M. de la Rive le suppose, de fils de coton *mouillés*. Les fils que j'ai employés étaient secs ou du moins ne contenaient que l'humidité qu'ils avaient empruntée à l'air ambiant en vertu de leur action hygrométrique. Je n'ai point cherché à mesurer exactement leur résistance, mais à coup sûr elle était très-supérieure à celle de la pile entière.

En second lieu, M. de la Rive suppose que ces fils de coton ont été placés de manière à séparer les éléments d'un même couple ; ils ont été au contraire interposés entre les couples consécutifs ; les deux éléments des couples employés sont à proprement parler le zinc et l'eau. Les fils de cuivre qui complètent les couples peuvent n'être considérés que comme des conducteurs. Or ce n'est pas entre le zinc et l'eau que j'ai placé les fils de coton ; ils ont été interposés entre le cuivre d'un groupe et le zinc du groupe suivant ; leur présence n'a donc pu modifier en rien la force électromotrice des couples.

124. Maintenant la résistance de ces fils de coton doit-elle modifier la quantité d'électricité développée aux pôles ? Sur ce point, l'article de la *Bibliothèque de Genève* me paraît en contradiction absolue avec le passage du *Traité d'Électricité* que j'ai cité en commençant, et à mon avis c'est dans le *Traité d'Électricité* que M. de la Rive reste fidèle aux principes de sa théorie. Si j'ai bien compris cette théorie, elle peut se résumer dans les termes suivants : « Il n'y a point de tension développée dans l'intérieur de la pile ; les tensions que l'on y constate proviennent des courants positif et négatif, qui, partant des pôles, cheminent l'un vers l'autre à travers la pile ; c'est exclusivement aux pôles que les tensions prennent naissance et elles résul-

tent de la *polarisation* du circuit; cette polarisation due à la force électromotrice des couples a pour caractère essentiel de se transmettre *intégralement* à toute distance à travers les mauvais comme à travers les bons conducteurs. » Or, ce système admis, il me paraît évident que *la tension polaire doit dépendre des résistances intérieures de la pile,* suivant l'opinion exprimée par M. de la Rive (*Traité d'Électricité,* t. II, p. 627) puisque la quantité d'électricité développée aux pôles est invariable, et que la quantité qui se recombine à travers la pile diminue quand la résistance de la pile augmente. Cette conséquence me paraît résulter nécessairement des principes ci-dessus, et comme elle n'est pas confirmée par l'observation, je crois qu'il est permis d'en conclure que ces principes ne sont pas complétement exacts.

125. 5° Les résultats que j'ai présentés jusqu'ici ont été obtenus dans des circuits ouverts; pour étudier la distribution des tensions dans un circuit fermé, j'ai réuni les deux pôles de ma pile au moyen d'un fil de coton dont les divers points ont été mis en communication avec de petits électroscopes à feuilles d'or; au moyen de cette disposition, on rend sensible à l'œil l'état du circuit, et l'on peut constater aisément que les tensions de deux points donnés conservent toujours entre elles une différence constante, bien que les valeurs absolues de ces tensions puissent passer par tous les états de grandeur possible. On fait à volonté varier ces tensions, comme dans le cas des piles ouvertes en mettant un point quelconque du circuit en communication, soit avec le sol, soit avec un réservoir chargé d'électricité. Ce mode d'expérimentation très-simple me paraît très-propre à mettre en évidence la loi des tensions dont j'ai rappelé en commençant la formule (n° 113).

126. Il me reste à indiquer la conclusion théorique qui me paraît ressortir des faits que je viens d'exposer. D'après l'ensemble des résultats obtenus, je crois que la théorie de

Volta est encore aujourd'hui la plus satisfaisante de toutes celles qui ont été mises en avant. Comme je l'ai dit plus haut, il est indispensable de déplacer le siége de la force électromotrice; on ne peut plus admettre, comme le faisait Volta, qu'elle prend naissance au contact des deux métaux; dans l'élément zinc, eau et cuivre, par exemple, c'est au contact du zinc et de l'eau qu'il faut la placer; mais, à cette modification près, la théorie de Volta peut être conservée tout entière.

127. M. de la Rive, dans l'article de la *Bibliothèque de Genève* déjà cité, exprime cette opinion : que l'origine de l'électricité est le seul point controversé, et que tous les physiciens sont d'accord sur l'existence de la force électromotrice et sur les lois qui en régissent le développement. Je ne suis pas convaincu que cet accord existe réellement, et il me semble, au contraire, que parmi les physiciens qui placent le siége de l'électricité au contact du métal attaquable et du liquide, il existe une divergence assez notable d'opinion. Les uns croient que dans les circuits fermés la combinaison chimique s'effectue d'abord et donne naissance ensuite au mouvement électrique appelé *courant*. Les autres pensent, au contraire, que la force électromotrice et l'affinité chimique ne sont qu'une seule et même chose, que le courant précède la combinaison et que celle-ci est l'effet au lieu d'être la cause.

Pour bien faire comprendre la différence qui existe entre ces deux manières de voir, j'aurai recours à une comparaison qui, sans être complétement exacte, fera saisir nettement ma pensée. La gravité agit à des distances finies, tandis que l'affinité n'exerce son action qu'à des distances infiniment petites; mais l'une et l'autre peuvent être considérées comme des actions de présence. Or comment se manifeste la gravité? Quand un corps pesant est placé à une certaine distance de la terre et abandonné à lui-même, il commence par se mou-

voir, il tombe; puis, quand il a rencontré la surface du sol, il s'arrête et exerce indéfiniment contre cette surface une pression à laquelle on a donné le nom de *poids*. Le mouvement que le corps exécute en tombant est la manifestation dynamique de la gravité, le poids en est la manifestation statique. Ces deux effets d'une même cause sont liés l'un à l'autre par une relation simple; mais, à coup sûr, on s'exprimerait inexactement si l'on disait que la force qui produit la chute d'un corps réside dans la pression que ce corps exercera quand il sera tombé. Eh bien, si la seconde des théories de la pile que j'ai mentionnées tout à l'heure est la véritable, on commet une inexactitude analogue, quand on dit qu'un courant hydro-électrique résulte de la combinaison chimique effectuée. D'après cette théorie, le premier effet de l'affinité ou de la force électromotrice est de donner naissance au mouvement électrique, qui est la manifestation dynamique; puis ce mouvement ayant pour résultat de placer les molécules des corps mis en présence dans des conditions qui leur permettent de se combiner, la combinaison s'effectue, et cette combinaison est la manifestation statique de la force électromotrice.

128. On voit que la distinction entre les deux théories n'est pas une pure subtilité; j'ajouterai que la seconde me paraît mériter la préférence. Toutes deux rendent également compte de la relation qui existe entre l'intensité du courant et le travail intérieur de la pile; mais il me paraît difficile de concilier la première avec les phénomènes de tension observés, tandis que la seconde les explique, ou tout au moins les résume d'une manière très-simple. Comme on l'a vu plus haut, on peut regarder comme un fait d'observation que la force électromotrice maintient une différence constante entre les tensions des corps au contact desquels elle prend naissance. Or, de ce fait érigé en principe et de l'hypothèse fondamentale d'Ohm, on déduit, par des raison-

nements et des calculs rigoureux, toutes les lois relatives aux tensions aussi bien qu'aux courants. Tous les faits sont donc, en définitive, ramenés à deux principes primordiaux dans le système que j'indique, qui n'est autre au fond d'ailleurs que celui d'Ohm; comme je l'ai déjà fait remarquer, le siége de la force électromotrice n'est pas là où le plaçait cet éminent physicien ; mais cela n'importe nullement pour le développement de la théorie ; pour que cette théorie subsiste, il suffit que la force électromotrice jouisse de la propriété caractéristique que Volta lui avait assignée, et il me paraît certain qu'elle en jouit effectivement.

SECONDE PARTIE.

PERTURBATIONS RÉSULTANT DE L'ACTION DE L'AIR OU DE L'ISOLEMENT IMPARFAIT DES CONDUCTEURS.

129. Les lois très-simples que j'ai exposées dans mes précédents Mémoires ont été établies dans la supposition que les conducteurs sont parfaitement isolés, et que l'action de l'air peut être considérée comme nulle. Ces conditions ne se trouvant pas habituellement réalisées dans l'installation des lignes télégraphiques, il m'a paru utile d'étudier les perturbations qui peuvent résulter, soit de l'action de l'air, soit de l'isolement imparfait des conducteurs. En conséquence, j'ai soumis à un certain nombre de vérifications les formules théoriques qui se rapportent aux cas où l'on doit tenir compte de ces causes perturbatrices.

130. Je ferai remarquer d'abord qu'elles peuvent être toutes deux représentées par les mêmes formules, leur mode d'action étant absolument le même. Il est clair, en effet, que pour étudier l'influence des dérivations qui s'établissent le long des poteaux d'une ligne télégraphique, il faut supposer que ces poteaux présentent des résistances égales. Or, cette hypothèse admise, on peut imaginer que l'inter-

valle qui sépare deux poteaux consécutifs se trouve rempli par une série continue de poteaux de même résistance qui soutirent à eux tous la moitié de l'électricité qu'enlèvent réellement les deux poteaux de la ligne. Avec cette disposition, il est évident que la perte de l'électricité correspondant à l'élément de longueur est proportionnelle à la tension de l'élément considéré; par conséquent, l'équation différentielle qui représente le mouvement de l'électricité, en tenant compte de l'action de l'air (Ohm, trad., p. 90),

$$\gamma \frac{du}{dt} = k \frac{d^2 u}{dx^2} - \frac{bc}{\omega} u,$$

est parfaitement applicable à ce cas. Il suffit de changer le coefficient de u.

État permanent des tensions.

131. J'ai recherché d'abord si la distribution des tensions dans l'état permanent est telle que la théorie l'indique, quand l'action de l'air n'est pas négligeable.

La tension d'un point quelconque du circuit est exprimée, en général, par la formule (Ohm, trad., p. 119)

$$u = \frac{\frac{1}{2} a (e^{\beta x} - e^{-\beta x})}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}} + \frac{\frac{1}{2} b (e^{\beta x} + e^{-\beta x})}{e^{\beta l} + e^{-\beta l}},$$

dans laquelle

a représente la force électromotrice;

b la somme algébrique de deux tensions correspondant au point d'excitation;

l la moitié de la longueur totale du circuit;

e la base des logarithmes hyperboliques;

β un coefficient qui dépend de l'état de l'atmosphère, de la conductibilité et de la section du conducteur;

u la tension de la tranche correspondant à l'abscisse x

L'origine des coordonnées est placée au milieu du circuit qui est supposé fermé, elle est par conséquent à la distance l du point d'excitation.

Quand on suppose le circuit complétement abandonné à lui-même, qu'aucun de ses points n'est mis en communication avec un réservoir qui puisse lui apporter ou lui enlever de l'électricité, l'on a toujours $b = 0$, et l'équation ci-dessus se réduit à

$$u = \frac{\frac{1}{2}a\left(e^{\beta x} - e^{-\beta x}\right)}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}}.$$

Cette dernière formule ne cesse pas d'être applicable quand l'origine des coordonnées est mise en communication avec la terre; car dans le cas d'un circuit abandonné à lui-même, la tension de l'origine est nulle, et par conséquent on ne modifie pas cette tension par l'établissement d'une communication avec le sol.

Enfin, il est clair que l'on peut encore supprimer la moitié du circuit, celle, par exemple, qui va de l'origine au côté négatif de la tranche où gît l'excitation, sans rien changer à l'état des tensions qui se trouve établi dans l'autre moitié, pourvu que la tranche où la force électromotrice prenait naissance soit maintenue d'une manière quelconque à la tension $+\frac{1}{2}a$. On peut donc dire que la formule

$$u = a\,\frac{e^{\beta x} - e^{-\beta x}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}}$$

représente la tension du point dont l'abscisse est x, pour le cas d'un conducteur homogène dont les deux extrémités sont maintenues, l'une à la tension a, l'autre à la tension zéro, l'origine des coordonnées restant toujours placée au point dont la tension est nulle.

132. D'après cela, la tension du point milieu correspon-

dant à l'abscisse $x = \frac{l}{2}$ est

$$u = a \frac{e^{\frac{\beta l}{2}} - e^{-\frac{l}{2}}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}},$$

ou, en considérant que l'on a

$$e^{\beta l} - e^{-\beta l} = \left(e^{\frac{\beta l}{2}} - e^{-\frac{\beta l}{2}}\right)\left(e^{\frac{\beta l}{2}} + e^{-\frac{\beta l}{2}}\right),$$

(1) $$u = \frac{a}{e^{\frac{\beta l}{2}} + e^{-\frac{\beta l}{2}}}.$$

C'est cette dernière formule que j'ai entrepris de vérifier expérimentalement.

133. Pour cela, il suffit de prendre deux conducteurs de même nature, de même section et de longueurs différentes, de les mettre successivement en communication par l'une de leurs extrémités avec le sol, par l'autre avec une source constante, et de déterminer la tension limite correspondant au point milieu de chacun d'eux. L'une des tensions limites ainsi obtenues peut servir à calculer le coefficient β, l'autre fournit une vérification de la formule. J'ai opéré de cette manière sur deux cordonnets de soie bien homogènes dont les longueurs étaient 4 et 8 mètres. Dans les conditions atmosphériques où mes expériences ont été exécutées, la conductibilité de ces cordonnets était tellement imparfaite, qu'il fallait plus d'une demi-heure pour que la tension correspondant au point milieu du fil de 8 mètres cessât de croître d'une manière appréciable et la distribution des tensions dans l'état permanent se trouvait considérablement modifiée par l'action de l'air. La tension de la source étant représentée par 52, j'ai trouvé que les tensions des points milieux étaient 18,7 pour le fil de 4 mètres et 9 pour le fil

de 8 mètres. Si l'influence de l'air eût été nulle, la tension du point milieu eût été représentée par 26 pour l'un comme pour l'autre fil (nos 22 et 23).

Comme dans la plupart de mes recherches antérieures, j'ai pris pour source d'électricité un électroscope à cadran dont la charge était maintenue constante de la manière que j'ai indiquée (n° 10).

134. On peut reconnaître, au moyen d'un calcul très-simple, que les nombres obtenus s'accordent avec la formule (1), citée plus haut (n° 132). En effet, si l'on pose $e^{\frac{\beta l}{2}} = y$, on déduit de cette formule l'équation du second degré

$$y + \frac{1}{y} = \frac{a}{u},$$

ou

$$y = \frac{a}{2u} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4n^2} - 1}.$$

Quand on fait $a = 52$, et $u = 18,7$, les racines de cette équation ont pour valeurs numériques 2,355 et 0,425. La première de ces valeurs est seule admissible; la seconde correspondrait à une valeur négative de β, et il est clair que ce coefficient doit toujours rester positif, l'action de l'air ne pouvant avoir pour effet d'augmenter la tension du circuit.

Maintenant, si nous prenons pour unité de longueur la longueur (4 mètres) du plus court des fils de l'expérience, nous aurons, d'après ce qui précède, $e^{\frac{\beta}{2}} = 2,355$, et par conséquent $e^{\beta} = 5,546$, $e^{-\beta} = 0,180$. La tension correspondant au point milieu du conducteur de 8 mètres doit donc avoir pour valeur

$$u = \frac{a}{e^{\beta} + e^{-\beta}} = \frac{52}{5,726} = 9,08.$$

L'observation ayant donné 9, l'accord est aussi parfait que possible, eu égard à l'imperfection des procédés d'expérience.

135. Les nombres (9, 18,7, 52) que j'ai indiqués plus haut comme donnant la mesure des tensions, ont été fournis par l'électroscope à feuilles d'or; mais ils n'expriment pas purement et simplement la divergence des feuilles d'or : ils représentent cette divergence corrigée. Quand l'écartement des feuilles d'or est petit, que la distance entre les extrémités libres de ces feuilles n'excède pas 10 à 12 millimètres, on peut admettre, sans erreur notable, que cette distance est proportionnelle à la tension. Mais quand il s'agit de plus grandes divergences, il devient nécessaire de graduer l'instrument. Pour cela, j'ai eu recours à une méthode connue que j'ai indiquée n° 22; j'ai formé ainsi la table de correction qui suit : les chiffres de la première ligne représentent les divergences observées, ceux de la seconde indiquent les divergences que l'on obtiendrait, si l'écart des feuilles d'or (mesuré, comme je l'ai dit, à leur extrémité inférieure) restait proportionnel à la tension; ils peuvent être considérés, par conséquent, comme représentant des unités de tension.

14	18	20	21	22	23	24	25
14,5	18,7	21	22	23,5	25	26	27

136. Dans l'expérience que je viens de citer, l'écartement observé des feuilles d'or a été 9 millimètres pour le point milieu du fil de 8 mètres et 18 millimètres pour le point milieu du fil de 4 mètres. Je n'ai pas mesuré directement la tension de la source, pour n'avoir pas à comparer des tensions très-différentes entre elles, j'ai mesuré la moitié de cette tension. Pour cela, j'ai établi une communication entre la source et la terre, au moyen d'un fil de coton qui était assez bon conducteur pour que l'action de l'air fût négligeable, et j'ai déterminé la tension du point mi-

lieu de ce fil. J'ai obtenu ainsi un écartement de 24 millimètres, correspondant, d'après la table ci-dessus, à la tension 26, et j'ai conclu que la tension de la source devait être représentée par 52.

137. Pour que la tension correspondante au point milieu du fil de coton dont je viens de parler, représente exactement la moitié de la tension de la source, il faut non-seulement que l'action de l'air puisse être négligée, mais il faut encore que le fil soit homogène. Cette dernière condition n'étant pas toujours très-facile à remplir dans la pratique, on peut y suppléer en *retournant* le fil et en faisant deux observations. J'entends par *retourner* le fil, mettre en communication avec la terre l'extrémité qui d'abord communiquait avec la source, et réciproquement. La moyenne des tensions que l'on obtient ainsi au point milieu peut être considérée comme représentant, à fort peu près, la moitié de la tension de la source; elle la représente même rigoureusement quand on suppose que les deux moitiés du fil sont homogènes chacune de leur côté, bien que différentes l'une de l'autre. En effet, si nous appelons l et l' les longueurs réduites de chacune de ces moitiés et a la tension de la source, la tension du point milieu sera pour l'une des positions du fil $\frac{al'}{l+l'}$ et pour l'autre position $\frac{al}{l+l'}$. La moyenne de ces deux tensions sera par conséquent $\frac{a}{2}$.

138. Plusieurs séries d'expériences exécutées sur des conducteurs différents, mais suivant le même plan que celle du n° 133, m'ont donné des résultats analogues; je crois donc que l'on doit regarder comme vérifiée la loi théorique qui règle la distribution des tensions dans l'état permanent, quand on prend en considération l'action de l'air environnant.

139. Comme il ne saurait exister de doute sur la relation qui lie le flux à la distribution des tensions, dans le cas au

moins des conducteurs médiocres qui sont l'objet de mes recherches, on doit regarder comme également vérifiée la loi qui régit l'intensité du courant dans le cas de ces mêmes conducteurs. Mais comme il n'est pas rigoureusement démontré que les choses se passent absolument de la même manière dans les conducteurs métalliques que dans les conducteurs imparfaits, il serait intéressant de rechercher si la formule qui donne l'intensité du courant, lorsque le circuit est soumis à l'action perturbatrice de l'air, se trouve vérifiée dans le cas d'un conducteur métallique, et cette vérification n'offre, en principe du moins, aucune difficulté. La tension étant déterminée par la relation du n° 131,

$$u = a\,\frac{e^{\beta x} - e^{-\beta x}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}}$$

si nous désignons par k la conductibilité, par ϖ la section du conducteur, et par S l'intensité du courant, cette intensité sera exprimée par la formule

$$S = k\omega\,\frac{du}{dx} = k\omega a\beta\,\frac{e^{\beta x} + e^{-\beta x}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}}.$$

D'après cela, si l'on détermine expérimentalement les valeurs S_0 et S_1 de l'intensité, qui correspondent aux points du même circuit, dont les abscisses sont x_0 et x_1, les quantités S_0 et x_0 d'une part, S_1 et x_1 de l'autre, devront satisfaire à la formule et fourniront deux équations distinctes qui pourront servir, l'une à calculer le coefficient β, l'autre à vérifier la théorie.

140. Malheureusement la méthode de vérification que je viens d'indiquer ne peut guère être mise en pratique que sur les circuits télégraphiques, et il est sans doute assez rare que ces circuits se trouvent dans les conditions que la théorie suppose. Les formules reposent sur cette hypothèse que

l'action perturbatrice de l'air et des dérivations est uniforme dans toute l'étendue du conducteur, et je ne sais si cette uniformité se rencontre jamais sur les lignes télégraphiques.

État variable des tensions.

141. Il serait fort difficile de reconnaître par expérience si les perturbations qui résultent dans l'*état variable* de l'action de l'air ou d'un système uniforme de dérivations sont exactement représentées en grandeur par l'équation générale relative à l'état variable (Ohm, p. 124); je me suis borné à rechercher si ces perturbations se produisent dans le sens que la théorie indique. Les recherches étendues que M. Guillemin a récemment exécutées sur la propagation de l'électricité dans les conducteurs métalliques l'ayant conduit à des résultats qui sont en opposition, du moins apparente, avec la théorie, il m'a paru utile de rechercher si l'on rencontrerait le même désaccord en opérant sur des conducteurs imparfaits.

142. Pour comprendre ce qui va suivre, il est nécessaire de se rappeler la distinction que j'ai précédemment établie (n°s 58 et 59) entre la *durée de propagation absolue* et la *durée de propagation relative*. Quand on fait abstraction de l'influence de l'air, les mêmes lois s'appliquent, à une seule exception près (n° 61), à ces deux durées de propagation. Mais, comme nous allons le voir, les perturbations qui résultent de l'action de l'air ne sont pas de même signe pour l'une et pour l'autre.

143. La plus simple de toutes les questions qu'on puisse poser relativement à l'action de l'air ou d'un système uniforme de dérivation est celle-ci : La durée de propagation est-elle augmentée ou diminuée par ces causes perturbatrices, quand on suppose le conducteur invariable, ainsi que la tension de la source? La réponse n'est pas douteuse quand il s'agit de la durée de propagation absolue; il est

bien évident qu'elle est augmentée par les causes perturbatrices dont nous nous occupons. Mais il est plus difficile d'apercevoir dans quel sens les mêmes causes modifient la durée de propagation relative; car si d'une part elles diminuent la tension qu'acquiert un point déterminé en un temps donné, elles diminuent aussi la tension limite du même point, et pour découvrir quel est, en définitive, le sens de la perturbation, il est indispensable de recourir au calcul. En donnant des valeurs particulières aux coefficients de la formule générale d'Ohm (p. 124), j'ai trouvé que la durée de propagation relative est diminuée par l'influence de l'air et des dérivations.

144. J'ai vérifié ce fait expérimentalement pour le cas d'un système de dérivations égales et équidistantes. Pour cela, j'ai pris un fil de coton, je l'ai mis en rapport, d'une part avec le sol, de l'autre avec une source constante, et j'ai déterminé d'abord le temps nécessaire pour que le point milieu acquît une fraction déterminée *m* de la tension limite appartenant au même point. Cela fait, j'ai établi sur le fil de coton un système de dérivations égales et équidistantes, et j'ai déterminé de nouveau le temps nécessaire pour que le point milieu acquît la même fraction *m* de la nouvelle tension limite appartenant à ce point. Cette dernière durée de propagation a toujours été plus courte, et quelquefois beaucoup plus courte que la première, conformément aux indications de la théorie.

Ainsi, dans une expérience où j'employais comme source d'électricité une pile de 630 éléments, j'ai trouvé qu'il fallait 18 secondes pour obtenir, au point milieu du fil de coton, une certaine fraction de la tension limite, quand le fil de coton ne subissait pas de dérivations, et que l'on obtenait en 7 secondes la même fraction de la tension limite quand on établissait trois dérivations symétriques au moyen de trois cordonnets de soie de même longueur et de même conductibilité.

145. Pour déterminer les durées de propagation relatives dont je viens de parler, je procède de la manière suivante : le fil de coton qui doit servir de conducteur étant en rapport par ses extrémités avec la source et la terre, je fais communiquer son point milieu avec un petit électroscope à cadran, et je fixe d'abord, au moyen d'un fil de repère, la position qu'occupe la feuille d'or visée quand l'état permanent est établi. Cela fait, je mets de côté le fil de coton, et, par un moyen quelconque, je charge le petit électroscope de manière à ramener la feuille d'or visée devant le fil de repère; puis je touche l'électroscope avec un disque ou une lame isolée, et je marque par un second fil de repère la nouvelle position que la feuille d'or prend après le contact du disque ou de la lame. L'électroscope se trouve ainsi gradué. Il est clair, en effet, que si le contact du petit conducteur isolé enlève une fraction $\frac{1}{n}$ de la charge primitive, la quantité d'électricité qui reste après ce contact représente une fraction déterminée $\frac{n-1}{n}$ de cette même charge primitive. Il ne reste donc plus, pour achever l'expérience, qu'à remettre en place le fil de coton. L'une des extrémités étant en communication avec la terre, l'autre extrémité étant fixée à une petite tige isolée, et le point milieu étant en rapport avec l'électroscope gradué, on fait communiquer la source avec la petite tige isolée, et l'on compte le temps qui s'écoule depuis le moment où cette dernière communication est établie, jusqu'au moment où la feuille d'or de l'électroscope vient affleurer le second des fils de repère dont j'ai parlé. On comprend qu'après avoir gradué l'électroscope pour obtenir la durée de propagation relative qui correspond au fil sans dérivations, il faut le graduer de nouveau quand on veut obtenir la durée de propagation correspondante au fil qui porte des dérivations, puisque la tension limite n'est pas la même dans les deux cas.

La grandeur du conducteur isolé dont on se sert pour graduer l'électroscope est tout à fait arbitraire; seulement il faut s'arranger pour que la tension indiquée par le second fil de repère ne soit pas trop voisine de la tension limite, parce que dans le voisinage de cette limite la variation de la tension est tellement lente, qu'il devient impossible de fixer avec précision l'instant où cette tension acquiert une valeur déterminée. Il n'est pas besoin de dire que le même conducteur isolé doit servir pour les deux graduations que l'on a à effectuer successivement.

146. Je n'ai pas fait d'expériences dans le but spécial d'étudier l'influence de l'air sur la durée de propagation relative; mais j'ai eu plus d'une fois occasion de constater incidemment que cette durée augmente quand l'air devient plus humide. Ainsi, j'ai trouvé qu'à une certaine heure de la journée la durée de propagation relative était pour un certain fil de 11 minutes, et que plus tard, l'air étant devenu plus humide, cette durée s'élevait à 17 minutes; les tensions limites du point milieu étaient représentées par 12 dans le premier cas et par 16 dans le second. Au premier coup d'œil, ce résultat paraît être en opposition avec la théorie; mais il faut faire attention que les conducteurs sur lesquels j'opère (fils de coton ou de soie) doivent leur conductibilité à l'humidité qu'ils enlèvent à l'air. Il résulte de là que les variations de l'état hygrométrique produisent deux effets opposés : quand l'air devient plus humide, son action sur le conducteur devient plus grande, mais en même temps la conductibilité se trouve aussi augmentée, et il serait difficile à priori de prévoir quel doit être le résultat de cette double modification. Mais l'expérience prouvant que, pour les fils dont je me sers, la tension limite du point milieu augmente quand l'humidité devient plus grande, il suit de là que le coefficient β diminue, et, par suite, que la durée de propagation relative doit augmenter, puisque d'après la formule générale cette durée varie en sens inverse du coef-

ficient β (n° 143). Le résultat de l'observation est donc conforme aux indications de la théorie.

147. J'ai recherché aussi dans quel sens la loi des carrés se trouve modifiée par l'action de l'air ou d'un système uniforme de dérivation. Cette question, comme la précédente, est sans difficulté quand il s'agit de la durée de propagation absolue. On peut, à l'aide de raisonnements très-simples (n° 73), reconnaître que la durée de propagation croît plus vite que le carré de la longueur, quand le conducteur est soumis à l'action perturbatrice de l'air ou d'un système uniforme de dérivations. Mais lorsqu'il s'agit de la durée de propagation relative, il est indispensable de recourir à la formule citée plus haut (Ohm, p. 124) pour reconnaître dans quel sens la loi se trouve altérée. On trouve ainsi que, sous l'influence des causes perturbatrices dont nous nous occupons, la durée de propagation relative croît moins vite que le carré de la longueur.

148. J'ai vérifié d'abord l'exactitude de cette conséquence sur des cordonnets de soie qui étaient parfaitement isolés, mais qui, en raison de leur très-faible conductibilité, éprouvaient sous l'influence de l'air une déperdition relativement considérable. Pour cela, j'ai pris deux fils de 4 mètres, et j'ai déterminé d'abord la *durée de propagation relative* correspondant à chacun d'eux en procédant de la manière indiquée plus haut (n°s 144 et 145) ; puis j'ai réuni ces fils bout à bout, de manière à former un conducteur de 8 mètres, et j'ai déterminé la *durée de propagation relative* correspondant à ce conducteur. J'ai trouvé ainsi que la *durée de propagation relative* moyenne était pour les fils de longueur simple $4^m 51^s$, et pour le fil de longueur double $12^m 26^s$. Cette dernière durée est à peu près triple de la première, tandis qu'elle eût été quadruple si l'action de l'air eût été négligeable. Je me suis servi, pour constater la tension des points milieux, de deux électroscopes dont les capacités étaient entre elles comme 1 est à 2, conformé-

ment aux observations des n°s 74, 75 et 76. J'ai employé l'électroscope simple pour le conducteur de longueur simple, l'électroscope double pour le conducteur de longueur double.

149. Dans une autre expérience, j'ai opéré sur deux fils de coton de 1 mètre de longueur environ, qui conduisaient assez bien pour que l'action de l'air eût pu être négligée si l'isolement eût été parfait, mais qui portaient chacun trois dérivations symétriquement distribuées ; comme dans l'expérience du n° 144, ces dérivations étaient établies au moyen de cordonnets de soie. J'ai déterminé d'abord la *durée de propagation relative* propre à chacun de ces fils par la méthode des n°s 144 et 145 ; puis je les ai réunis de manière à obtenir un conducteur de 2 mètres avec six dérivations, et j'ai déterminé la *durée de propagation relative* appartenant à ce conducteur. Les valeurs moyennes de ces durées ont été pour le conducteur de longueur simple 8 secondes, pour celui de longueur double 23 secondes. Ces deux nombres sont à peu près dans le rapport de 1 à 3, ils eussent été dans le rapport de 1 à 4 si les dérivations n'eussent pas existé.

150. En résumé, l'on voit que tous les résultats que j'ai obtenus sont conformes à la théorie, et, bien que mes vérifications ne soient pas complètes en ce qui concerne l'état variable, on ne peut guère douter que les formules qui tiennent compte de l'influence de l'air ne soient aussi parfaitement exactes que celles qui supposent cette influence négligeable. Mais cette conclusion, il faut bien le remarquer, n'est légitimement établie qu'autant qu'il s'agit des conducteurs imparfaits sur lesquels j'ai opéré. Quoiqu'il soit impossible d'établir une ligne de démarcation entre les bons et les mauvais conducteurs, il n'est pas complétement évident que la propagation s'effectue dans un fil de métal absolument de la même manière que dans un fil de coton, et les expériences récentes de M. Guillemin

dont j'ai déjà parlé sembleraient même prouver que les courants transmis dans les circuits télégraphiques ne suivent pas les lois indiquées par la théorie. Mais M. Guillemin lui-même ne considère nullement ce point comme définitivement établi. Les résultats auxquels il est arrivé mettent bien en évidence ce fait général que l'état permanent est précédé d'un état variable dont les phases successives correspondent vaguement aux lois théoriques, mais ils ne peuvent fournir une vérification rigoureuse de ces lois; ils sont insuffisants, pour plusieurs raisons que M. Guillemin a signalées, et je crois qu'ils le sont pour d'autres raisons encore que je vais rapidement indiquer.

M. Guillemin paraît considérer la *durée de l'état variable* comme une quantité déterminée dont la valeur est indépendante des instruments employés, et croit que cette constance de la *durée de l'état variable* peut se concilier avec la théorie d'Ohm, en prenant en considération l'influence perturbatrice de l'air et des dérivations qui résultent de l'isolement imparfait. « Ce fait (dit-il, p. 37 de son Mémoire, en parlant de la constance de la durée de l'état variable) peut se représenter graphiquement par la courbe *ors* qui atteint en *r* la droite *qs* parallèle à l'axe *ot*, sans s'approcher d'elle par une marche asymptotique, comme la courbe *omm'* s'approche de *pn'*. » D'après ce passage, M. Guillemin paraît supposer que la courbe *ors* qui représente l'intensité dans le cas où l'action de l'air n'est pas négligeable, se brise en *r* pour se transformer brusquement en une droite parallèle à l'axe des *t*. Telle n'est pas la signification de la formule d'Ohm. La courbe qui représente les intensités dans le cas où l'on doit tenir compte de l'action de l'air est absolument de même forme que celle qui se rapporte au cas où l'action de l'air est négligeable. Dans le premier cas, il est vrai, la courbe se rapproche plus rapidement de son asymptote que dans le second. Mais les deux courbes ont l'une comme l'autre une asymptote pa-

rallèle à l'axe des t, et s'il était réellement démontré que l'état permanent s'établit, non pas à peu près, mais rigoureusement, au bout de quelques millièmes de seconde, je crois qu'il ne faudrait pas chercher une autre preuve de l'inexactitude de la théorie d'Ohm. Mais ce fait ne me paraît pas établi d'une manière incontestable. Il est fort étrange, assurément, que la durée de l'état variable ne change pas avec la sensibilité du galvanomètre, et je ne suis pas en mesure d'expliquer ce résultat. Mais on pourrait dire cependant qu'il n'est pas démontré que l'imperfection des appareils employés résulte exclusivement du défaut de sensibilité du galvanomètre.

151. Maintenant, si l'on admet que la *durée de l'état variable* dépend du degré de perfection des instruments dont on se sert, je ne crois pas qu'on puisse la définir autrement qu'en disant : que c'est *le temps nécessaire pour obtenir une intensité qui diffère de l'intensité maxima d'une quantité plus petite qu'une quantité donnée.* Or il est clair que la *durée de l'état variable* ainsi définie n'est plus soumise aux lois simples qui régissent la *durée de propagation relative*, je dirai même qu'elle ne saurait être soumise à aucune loi précise.

152. Quand on se sert du galvanomètre pour mesurer l'intensité du courant, les fractions de degré qu'on néglige peuvent être sans importance quand on se propose d'obtenir la valeur du courant limite ; mais quelque petites que soient ces fractions, elles ont une importance énorme quand il s'agit de déterminer la *durée de l'état variable*. Supposons, par exemple, que le courant limite donne une déviation de 20°, on ne commettra qu'une erreur insignifiante en lui attribuant la valeur (20° moins 1 seconde), ou même la valeur (20° moins 1 minute). Mais tandis qu'il faut un temps infini pour obtenir rigoureusement la déviation 20°, il faudra peut-être une heure pour arriver à la déviation (20° moins 1 seconde), et quelques instants

seulement pour obtenir la déviation (20° moins 1 minute), de sorte que suivant le degré d'approximation que l'on aura fixé, la *durée de l'état variable* sera quelques secondes, une heure ou un temps infini. Je crois, en résumé, qu'il faut renoncer à mesurer la *durée de l'état variable* et s'en tenir à déterminer les *durées de propagation absolues ou relatives.*

153. Bien que les expériences de M. Guillemin aient eu pour but principal de déterminer la durée de l'état variable, cependant il a aussi mesuré les intensités successives du courant, et les nombres qu'il a publiés fournissent les éléments d'une vérification qui a été exécutée par un savant étranger, M. Filippo Keller (*Annali di Matematica pura ed applicata*; Roma, n° 5, settembre e ottobre 1859).

La formule d'Ohm (p. 124) établit une relation entre le temps écoulé t et la tension u qui correspond au bout de ce temps au point dont l'abscisse est x. De cette formule, on déduit par une simple différentiation la relation qui lie le temps écoulé t à l'intensité s du courant. Or si l'on détermine expérimentalement la valeur de s qui correspond à une valeur donnée de t, et que l'on introduise dans la formule les valeurs correspondantes de s et de t, l'on aura une équation qui pourra servir à calculer le coefficient de conductibilité k, et si l'on répète le même calcul pour différents systèmes de valeurs de s et de t, il est clair qu'on devra toujours retomber sur la même valeur de k, en admettant que la loi mathématique représente exactement les faits. Or M. Filippo Keller a exécuté la vérification que je viens d'indiquer en se servant des données recueillies par MM. Guillemin et Burnouf dans leurs expériences de Nancy (Mémoire de M. Guillemin, p. 26), et voici les résultats qu'il a obtenus : les nombres de la première ligne représentent le temps écoulé t en dix-millièmes de seconde, ceux de la deuxième ligne l'intensité s du courant, et ceux

de la troisième la valeur calculée du coefficient k :

t —	19	30	55	70	90	120	150	170	190	220
s —	0°,5	3°,5	10°	16°,5	17°	18	18,5	18,5	18,5	19
k	24	26,5	25,7	36,7	30,8	27,7	24,2	21,4	21,2	20,7

Les nombres de la dernière ligne sont loin d'être identiques, comme on le voit. Les valeurs extrêmes 20,7 et 36,7 diffèrent presque dans le rapport du simple au double. Mais il est possible que les différences constatées soient dues à l'influence de l'air et des dérivations, M. Filippo Keller ayant fait usage de la formule qui suppose cette influence négligeable.

Pour reconnaître si la théorie est réellement en défaut, de nouvelles observations me paraissent indispensables. S'il est bien constaté que, même sur les lignes les mieux établies et dans les conditions les plus favorables, la déperdition d'électricité est toujours notable, il est clair qu'il faut se résigner à faire usage des formules compliquées qui tiennent compte de l'action perturbatrice de l'air. Mais, avant tout, il est nécessaire de s'assurer si ces formules sont elles-mêmes applicables. Comme je l'ai fait remarquer déjà, elles supposent que l'action perturbatrice est uniforme dans toute l'étendue du circuit. Si cette uniformité n'est jamais réalisable, il faut renoncer définitivement, ce me semble, à se servir des lignes télégraphiques pour l'étude des lois de la propagation. S'il existe, au contraire, des circonstances où l'action perturbatrice peut être considérée comme uniforme, il faut choisir ces circonstances pour opérer et déterminer expérimentalement la valeur du coefficient β (n° 139), en même temps que la série des valeurs de s correspondant aux valeurs successives de t.

154. D'après ce qui précède, on voit qu'il est très-difficile, sinon impossible, de vérifier les lois de la propagation

sur les lignes télégraphiques. Cette vérification comporte encore une autre espèce de difficulté dont on ne paraît pas s'être rendu un compte bien exact. Cette difficulté résulte de la nature des sources électriques que l'on emploie. La formule d'Ohm (p. 124) a été établie pour un cas tout à fait imaginaire; elle suppose, 1° que le circuit est fermé et homogène dans toute son étendue; 2° qu'il n'y a qu'une seule force électromotrice mise en jeu, et qu'elle prend naissance dans l'épaisseur d'une tranche infiniment mince; 3° que le circuit est complétement abandonné à lui-même, et que, par conséquent, le point dont la tension reste nulle est séparé du point d'excitation par une distance égale à la moitié de la longueur totale du circuit. Les considérations que j'ai exposées plus haut (n° 131) font voir, à la vérité, que la formule dont il s'agit peut être aussi appliquée au cas d'un conducteur homogène dont les extrémités sont maintenues, l'une à la tension a et l'autre à la tension zéro. Mais il faut remarquer que, quand on l'applique de cette façon, on change la signification du coefficient a, on admet implicitement que ce coefficient représente, non plus la force électromotrice (quantité indépendante de la grandeur du circuit), mais bien la tension effective que conserve l'extrémité du conducteur. On suppose donc que cette tension effective reste constante pendant toute la durée de l'état variable. Or cette condition, que j'ai facilement réalisée dans mes recherches sur les conducteurs médiocres, ne doit pas se trouver remplie dans les expériences que l'on fait sur les lignes télégraphiques; je crois, en conséquence, que la formule d'Ohm (p. 124) n'est pas applicable à ces expériences. Pour obtenir la formule qui convient au cas d'un circuit dans lequel on interpose une pile formée d'un nombre donné d'éléments, il me paraît necessaire de reprendre l'intégrale générale (Ohm, p. 122) et de déterminer la fonction arbitraire d'après les conditions particulières propres au circuit que l'on veut envisager. Je suis persuadé

qu'en faisant ce calcul on arriverait à faire voir que la tension effective du pôle mis en communication avec la ligne prend des valeurs très-diverses pendant la durée de l'état variable. Au moment précis où le contact s'établit, cette tension doit être sensiblement nulle, et dans l'état permanent il est aisé de voir qu'elle acquiert une valeur peu différente de celle qui appartient au pôle isolé, quand on suppose que la résistance de la pile n'est qu'une petite fraction de la résistance totale du circuit.

155. Enfin, je rappellerai que la théorie d'Ohm a été établie avant la découverte de l'induction électrodynamique, et qu'elle ne prend pas en considération l'extra-courant; il résulte de là que les lois de l'état variable ne peuvent être appliquées avec certitude qu'autant qu'il est permis de considérer l'extra-courant comme nul.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Par M. Adolphe WURTZ.

Note sur la transformation de l'acide salicylique en acide oxysalicylique et en acide oxyphénique; par M. E. Lautemann (1).

Dans le numéro de juillet 1861 de ces *Annales* se trouve insérée une Note de M. Kolbe (t. LXII, p. 372), dans laquelle ce chimiste annonce que M. Lautemann a réussi à transformer l'acide salicylique en acide gallique (dioxysalicylique). Cette transformation a été opérée par l'action des alcalis sur l'acide di-iodosalicylique. Aujourd'hui l'auteur annonce avoir obtenu l'acide monoiodosalicylique,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 372 (nouvelle série, t. XLII); juin 1861.

$C^{14}H^5IO^6$, et l'avoir transformé en acide monoxysalicylique, $C^{14}H^6O^8$. Ce dernier acide cristallise en aiguilles dures et rayonnées. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse est colorée en bleu de roi par une petite quantité d'un sel ferrique. Il fond à 193° et commence ensuite à se décomposer. A une température un peu plus élevée, il se dédouble, à la manière de l'acide salicylique, en acide carbonique et en acide oxyphénique.

$$\underbrace{C^{14}H^6O^8}_{\text{Acide monoxysalicylique.}} = \underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Acide oxyphénique.}} + C^2O^4$$

L'acide oxyphénique n'est autre chose que la pyrocatéchine. Il est à remarquer que lorsqu'il a pris naissance par la réaction précédente, il est toujours mélangé avec une quantité plus ou moins grande d'hydroquinone isomérique, comme on sait, avec la pyrocatéchine.

Sur le dédoublement de l'acide pipérique par l'hydrate de potasse; par M. A. Strecker (1).

On sait, par les expériences de MM. de Babo et Keller, que par l'action d'une solution alcoolique de potasse la pipérine est dédoublée en acide pipérique et en pipéridine qui renferme tout l'azote de la pipérine. J'ai exprimé cette réaction par l'équation (2)

$$\underbrace{C^{34}H^{19}AzO^6}_{\text{Pipérine.}} + 2HO = \underbrace{C^{24}H^{10}O^8}_{\text{Acide pipérique.}} + \underbrace{C^{10}H^{11}Az}_{\text{Pipéridine.}}$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 280 (nouvelle série, t. XLII); juin 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 317.

et j'ai représenté en conséquence la constitution de la pipérine par la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^{24}H^{9}O^{6})' \\ (C^{10}H^{10})''\end{matrix}\right\} Az.$$

L'acide pipérique aussi bien que la pipéridine sont complétement isolés aujourd'hui, et n'offrent aucune relation connue avec d'autres substances organiques.

Le but du présent travail est de combler cette lacune.

J'ai soumis d'abord l'acide pipérique à l'action de la potasse fondante. Pour cela, j'ai fondu dans une capsule en argent de la potasse caustique additionnée d'une petite quantité d'eau, et j'ai ajouté de l'acide pipérique par petites portions. Celui-ci s'est dissous, mais en même temps la matière a bruni et il s'est dégagé de l'hydrogène. La réaction est terminée lorsque la matière a cessé de se boursoufler. On dissout alors dans l'eau, on sursature par l'acide sulfurique, et on sépare par le filtre des flocons bruns d'une matière humique. La liqueur filtrée étant agitée avec de l'éther, celui-ci en sépare une matière organique qui cristallise par l'évaporation sous forme d'aiguilles.

Pour isoler ce corps, on peut aussi employer le procédé suivant :

La liqueur alcaline est faiblement acidulée par l'acide sulfurique, puis fortement concentrée, et le résidu est épuisé par l'alcool, qui dissout un sel de potasse. La solution alcoolique étant évaporée, il reste une masse fortement colorée que l'on dissout dans l'eau. On précipite cette solution par l'acétate de plomb, en ayant soin de mettre de côté le précipité qui se forme d'abord et qui est coloré. Dès qu'il devient incolore, on le recueille à part, on le délaye dans l'eau, et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. La solution séparée du sulfure de plomb est incolore et donne par

l'évaporation des cristaux presque entièrement blancs et réunis en gerbes, ou affectant la forme de lamelles. Sous l'une ou sous l'autre forme, ces cristaux se montrent identiques dans leurs propriétés. Ils se dissolvent difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse est acide. Additionnée d'un excès d'alcali, elle prend à l'air une couleur foncée. Le chlorure de barium ammoniacal ne la précipite pas. Le précipité ne se forme que par l'addition d'alcool. Avec l'acétate de plomb, il se forme un précipité blanc floconneux, soluble dans l'acide acétique, dans la potasse et dans l'ammoniaque.

Mélangée avec une petite quantité de perchlorure de fer, la solution se colore en vert foncé; avec le ferricyanure de potassium, elle montre ensuite la réaction des sels ferreux. La solution verte est colorée en rouge foncé par la potasse en excès; par l'addition d'acide chlorhydrique, la coloration passe d'abord au violet et disparaît ensuite complétement. Les sels ferreux purs ne donnent aucune réaction avec la solution de l'acide; en présence d'une trace d'oxyde ferrique, la liqueur se colore en violet. L'acétate de cuivre ne donne pas de précipité d'abord, mais au bout de quelque temps, ou lorsqu'on chauffe, il se précipite une poudre rouge qui se dissout dans l'acide tartrique avec une couleur bleue. Cette poudre n'est donc pas de l'oxyde cuivreux.

La composition de l'acide dont il s'agit est exprimée par la formule

$$C^{14}H^6O^8 + 2\,Aq.$$

Le sel de plomb cristallisé renferme $C^{14}H^5PbO^8 + 2\,Aq$, et le précipité floconneux dont il a été question plus haut contient $C^{14}H^4Pb^2O^8 + (PbO, HO)$. L'acide $C^{14}H^6O^8$ renferme donc deux atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par des métaux. Dans toutes ses propriétés, il ressemble tellement à l'acide catéchique (catéchucique),

que j'ai été tenté de regarder les deux acides comme identiques. Mais il se distingue de ce dernier acide en ce qu'il renferme moins de carbone. Je le nomme donc *protocatéchique* (1). Lorsqu'on le chauffe, il fond et se décompose presque sans résidu en acide carbonique et en pyrocatéchine, selon l'équation

$$C^{14}H^{6}O^{8} = 2\,CO^{2} + C^{12}H^{6}O^{4}.$$

Ainsi, par ses caractères et par la manière dont il se dédouble par la distillation sèche, le nouvel acide se rapproche beaucoup de l'acide catéchique ou plutôt des acides catéchiques : car il paraît convenable d'en distinguer deux. Le premier, examiné par MM. Hagen et Delffs, renferme à l'état sec $C^{16}H^{8}O^{8}$. Le second, analysé par M. Zwenger, paraît contenir $C^{18}H^{10}O^{8}$. Les analyses de M. Neubauer se rapportent sans doute à un mélange des deux acides. D'après ce qui précède, on peut donc admettre l'existence de trois acides homologues formant série, savoir :

L'acide protocatéchique.	$C^{14}H^{6}O^{8}$	Produit du dédoublement de la pipérine,
L'acide deutocatéchique.	$C^{16}H^{8}O^{8}$	Existant dans différentes sortes de cachou.
L'acide tritocatéchique..	$C^{18}H^{10}O^{8}$	

On peut encore comparer l'acide protocatéchique à une autre série d'acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, et un nombre croissant d'atomes d'oxygène. Ces acides sont les suivants :

Acide benzoïque......	$C^{14}H^{6}O^{4}$	(monobasique),
Acide salicylique......	$C^{14}H^{6}O^{6}$	(bibasique),
Acide protocatéchique.	$C^{14}H^{6}O^{8}$	(bibasique),
Acide gallique........	$C^{14}H^{6}O^{10}$	(tribasique) (2).

(1) M. Lautemann a désigné le même acide sous le nom peut-être plus convenable d'acide oxysalicylique. (*Voir* p. 232.) A. W.

(2) *Voir* le Mémoire de MM. Matthiessen et Foster, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 240.

Dans ces acides, on voit la capacité de saturation, c'est-à-dire la quantité d'atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par des métaux, augmenter avec la quantité d'oxygène. On connaît plusieurs *homologues* pour les trois premiers acides; l'acide gallique, au contraire, est sans homologue : mais il est à présumer qu'on en découvrira parmi les nombreux *tannins* dont les formules sont encore indécises.

On connaît, de plus, au moins un *isomère* pour chacun des premiers acides. Il paraît aussi exister un isomère pour l'acide protocatéchique. En effet, l'acide morinique, que M. Wagner a retiré du bois jaune, offre une composition répondant à la formule

$$C^{14} H^6 O^8.$$

Un autre acide, l'acide carbohydroquinonique, que M. Hesse a obtenu récemment par l'action du brome sur l'acide quinique (1), possède non-seulement la même composition centésimale que l'acide protocatéchique, mais il ressemble tellement à ce dernier par l'ensemble de ses propriétés, qu'on serait tenté, au premier abord, de regarder les deux acides comme identiques. Toutefois, il ne paraît pas en être ainsi; car, d'après M. Hesse, l'acide carbohydroquinonique donne, par la distillation sèche, non pas, comme l'acide protocatéchique, de la pyrocatéchine, mais son isomère, l'*hydroquinone*.

---

(1) D'après MM. Matthiessen et Foster, cet acide prend aussi naissance par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique. *Annales de Chimie et de Physique*. 3e série, t. LXII, p. 239.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur les effets thermiques de la compression des liquides; par M. Joule (1).

Lue à la Société royale de Londres le 25 novembre 1858.

On sait que tous les expérimentateurs qui ont cherché à constater un dégagement de chaleur dans la compression des liquides n'ont obtenu que des résultats incertains ou négatifs. M. Regnault en particulier a établi qu'une compression de dix atmosphères exercée subitement sur l'eau ne produit pas une élévation de température d'un cinquantième de degré centigrade.

D'un autre côté, M. William Thomson a déduit de la théorie mécanique de la chaleur que la compression d'un liquide est toujours accompagnée d'une élévation de température θ, déterminée par l'équation

$$\theta = \frac{(273 + t)\delta P}{ECD},$$

où t représente la température exprimée en degrés centigrades, δ le coefficient de dilatation à la température t, P la pression rapportée au décimètre carré et exprimée en kilogrammes, E l'équivalent mécanique de la chaleur exprimé

(1) *Transactions philosophiques* pour 1858, p. 133.

en dixièmes de kilogrammètres, C la chaleur spécifique rapportée au kilogramme et D la densité.

Il n'y a aucune contradiction entre ces deux résultats. Par suite de la faible dilatation de l'eau dans les basses températures, la formule de M. Thomson n'indique pour ce liquide que des effets thermiques extrêmement faibles tant qu'on ne sort pas des limites ordinaires de la température d'un laboratoire. Ainsi à la température de 18° on trouve $\theta = 0°,013$, puis une pression de 10 atmosphères, c'est-à-dire un nombre inférieur à la limite assignée par M. Regnault.

Ces considérations ont conduit M. Joule à reprendre l'étude de la question, en appliquant à la mesure des températures les procédés thermo-électriques très-délicats, qui lui avaient servi dans ses recherches sur les effets thermiques de la traction et de la compression des corps solides (1). Il n'a expérimenté que sur deux liquides, l'eau et l'huile de baleine. L'un et l'autre ont été renfermés dans un vase de cuivre de 30 centimètres de haut sur 10 centimètres de large, communiquant à la partie supérieure avec un cylindre de 35 millimètres de diamètre intérieur, fermé par un piston qu'on chargeait de poids à volonté. La soudure d'un élément thermo-électrique fer et cuivre était placée au centre du vase; les deux branches de l'élément, isolées par des enveloppes de gutta-percha, sortaient du vase par des orifices latéraux et communiquaient avec les extrémités d'un galvanomètre à circuit court et à aiguille astatique. La sensibilité de cet instrument était augmentée par la présence d'un aimant, situé à quelque distance et agissant en sens contraire de l'action terrestre; l'influence perturbatrice des courants d'air était évitée par une disposition qui permettait de faire le vide sous la cloche du galvanomètre; enfin les dimensions de la

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 126.

graduation permettaient de mesurer aisément une déviation de 2′. Cette déviation répondait, selon la conductibilité du circuit, à une variation de $\frac{1}{39}$ à $\frac{1}{305}$ de degré centigrade dans la température de la soudure. Les instruments offraient donc toute la sensibilité désirable pour le genre d'expériences auquel on les destinait. Ils avaient été d'ailleurs très-soigneusement comparés au thermomètre centigrade.

Pour faire une expérience, on chargeait et on déchargeait tour à tour le piston d'un poids connu, et quarante secondes après chacune de ces opérations, on notait la situation de l'aiguille du galvanomètre. On répétait plusieurs fois les observations et on prenait la moyenne des résultats obtenus. La durée de quarante secondes qu'on laissait écouler avant de faire une lecture était précisément la durée dont l'aiguille du galvanomètre avait besoin pour se fixer dans une position d'équilibre.

M. Joule s'est préoccupé d'apprécier ou d'écarter l'influence de quelques causes perturbatrices. Il s'est d'abord demandé si le froid produit par la dilatation du vase de cuivre, qui résulte nécessairement de la pression exercée sur le piston, ne pourrait pas exercer quelque influence sur les résultats. Pour le savoir, il a examiné l'effet d'un échauffement temporaire de ce vase, et en le soumettant à l'action d'une source de chaleur assez vive, il a reconnu qu'il fallait plus d'une minute, lorsque le vase était plein d'eau, pour que l'influence de cette élévation de température se fît sentir sur le couple thermo-électrique placé au centre de l'appareil. Il n'y avait donc pas à craindre que pendant les quarante secondes qui précédaient l'observation du galvanomètre un effet perturbateur sensible fût produit par le très-faible refroidissement de l'enveloppe métallique.

Il ne semblait guère probable à priori qu'une pression

uniforme exercée sur toute la surface d'un couple métallique pût modifier le pouvoir thermo-électrique de ce couple. Néanmoins, afin de ne conserver aucun doute à ce sujet, en présence des expériences de M. Thomson sur la grande influence d'une pression ou d'une traction longitudinale (1), M. Joule a fait l'expérience suivante. Il a chauffé les soudures métalliques extérieures à l'appareil, de manière à produire un courant thermo-électrique assez puissant, mais il a ramené au zéro l'aiguille du galvanomètre par l'action d'un aimant convenable. Ensuite il a agi sur le piston comme dans une expérience ordinaire. Il est clair que si la pression avait exercé quelque influence sur le pouvoir thermo-électrique de la soudure intérieure à l'appareil, il en serait résulté une modification du courant thermo-électrique, qui, en se superposant à l'effet propre de l'échauffement du liquide comprimé, aurait établi une différence sensible entre les résultats de cette expérience et ceux d'une expérience faite à la manière ordinaire. Rien de pareil ne s'est manifesté.

Enfin les pressions exercées ne pouvaient être regardées comme rigoureusement égales aux quotients des charges par la surface du piston, à cause de l'influence du frottement. Les corrections nécessaires ont été déterminées, après l'achèvement des expériences, en ajoutant à l'appareil un manomètre à air comprimé.

Le tableau suivant contient les nombres relatifs à l'eau. On remarquera qu'ils s'accordent assez bien avec la formule de M. William Thomson.

---

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 114.

TEMPÉRATURE de l'expérience.	PRESSION en kilogrammes par décimètre carré	VALEUR DE θ. Observée.	VALEUR DE θ. Calculée.
$1^{\circ},20$	$2618^{k},6$	$0^{\circ},0083$	$0^{\circ},0071$
5,00	Id.	0,0044	0,0027
11,69	Id.	0,0244	0,0197
11,69	Id.	0,0166	0,0197
18,00	Id.	0,0312	0,0333
18,76	Id.	0,0315	0,0317
30,00	Id.	0,0544	0,0563
31,37	1616,8	0,0394	0,0353
40,40	Id.	0,0450	0,0476

Il est digne de remarque que la théorie et l'expérience s'accordent à montrer un minimum d'effet calorifique aux environs du maximum de densité.

Les expériences sur l'huile de baleine n'ont différé des précédentes que parce qu'on a laissé écouler trois minutes au lieu de quarante secondes avant d'observer le galvanomètre. On avait reconnu en effet que, par suite de la viscosité du liquide, cette durée était nécessaire pour une communication complète de l'élévation de température au couple fer et cuivre. La densité de cette huile à 0° était 0,915; sa chaleur spécifique aux environs de 16° était 0,5523 et son coefficient de dilatation 0,0007582. On a obtenu les nombres suivants :

TEMPÉRATURE de l'expérience	PRESSION en kilogrammes par décimètre carré.	VALEUR DE θ. Observée.	VALEUR DE θ. Calculée.
$16^{\circ},00$	$819^{k},1$	$0^{\circ},0792$	$0^{\circ},0886$
17,29	1616,8	0,1686	0,1758
16,27	2618,6	0,2633	0,2837

Mémoire sur la dyschromatopsie (*colour-blindness*);
par M. William Pole (1).

Lu à la Société royale de Londres le 7 avril 1859.

L'affection de la vue, connue sous le nom de *dyschromatopsie* ou de *daltonisme*, qui consiste, comme on sait, dans une imperfection plus ou moins complète de la faculté de distinguer les couleurs, est un phénomène purement vital, dont l'étude appartient moins à la physique qu'à la physiologie ou à la pathologie. Toutefois, nous ne croyons pas trop nous écarter du caractère de ce recueil en y insérant une traduction des passages les plus remarquables du Mémoire qu'un daltonien, versé dans la connaissance de l'optique et habitué aux méthodes rigoureuses de l'observation scientifique, a publié sur sa propre infirmité (2).

« 1. Mon but, dans ce Mémoire, dit M. Pole, est de décrire mon propre cas de dyschromatopsie, que je crois être au nombre des plus marqués, et de montrer que ce défaut de la vision est plus simple, plus uniforme et moins irrégulier qu'on ne le suppose en général.

» 2. Une personne atteinte elle-même de dyschromatopsie a peut-être besoin de s'excuser de traiter, même indirectement, d'un sujet relatif aux couleurs; sa connaissance de cet ordre de sensations étant nécessairement très-limitée. Aussi n'ai-je pas l'intention d'empiéter sur le domaine de ceux dont la vision est normale. Tout ce que je désire est d'exposer aussi clairement et exactement que je le puis les faits relatifs à mes sensations et aux sensations des per-

(1) *Transactions philosophiques* pour 1859, p. 323.

(2) M. Pole est professeur de génie civil à l'Université de Londres et membre de la Société royale astronomique.

sonnes atteintes du même défaut, laissant à de plus compétents le soin de les discuter.

» Il ne me semble pas, d'ailleurs, être dans une situation moins favorable à la détermination correcte de ces faits qu'une personne dont la vision serait normale.

» En effet, une telle investigation doit être entièrement fondée sur la comparaison d'impressions éprouvées respectivement par deux classes distinctes d'individus. L'homme sain éprouve une série de sensations, le *daltonien* (1) une série entièrement différente; l'un ne peut voir ce que l'autre voit; chacun d'eux doit, par conséquent, se former une idée des impressions de l'autre, d'après la description qui lui en est communiquée.

» Or, en supposant qu'il soit nécessaire de comprendre les deux séries de phénomènes pour décrire fidèlement la différence qui les sépare, il est évident que la situation la plus favorable sera celle de l'observateur qui pourra disposer des meilleurs renseignements par rapport à la série de sensations qui lui est inconnue. Telle est, sans doute, la position du daltonien. La plus grande difficulté qu'ont rencontrée ceux qui ont voulu traiter ce sujet est venue du caractère imparfait et incomplet des renseignements qu'on peut obtenir des personnes atteintes de cette affection, et cela est naturel pour plusieurs raisons. D'abord le nombre des daltoniens est très-faible, s'élevant, à ce qu'on peut croire, à deux ou trois personnes sur cent. Un petit nombre d'entre eux a connaissance de l'affection de sa vue; un moindre nombre encore est disposé à l'examiner avec soin, et il n'y a guère, enfin, qu'une très-petite minorité qui soit capable d'exprimer fidèlement les résultats de cet examen. Car il est important de remarquer qu'il n'est pas facile à un daltonien d'exposer ses impressions de façon à n'être pas

---

(1) Le traducteur se sert de cette expression, faute d'une meilleure qui lui soit fournie par le langage médical.

mal compris par ceux dont la vue est normale; et j'aurai occasion de montrer plus loin combien, pour cette raison, il est facile de tirer des conclusions erronées de descriptions parfaitement filèles.

» Mais si le daltonien veut avoir des informations sur ce qui constitue la vue normale, le cas est entièrement renversé; il peut recueillir sur les couleurs les renseignements les plus variés, depuis les résultats de l'investigation scientifique du philosophe jusqu'aux remarques naïves de l'enfant; il peut obtenir une réponse à toutes ses questions, même les plus abstruses; et quant aux faits ordinaires, le premier venu, pour ainsi dire, est un témoin compétent auprès de qui il peut s'en enquérir.

» Je pense donc que l'examen attentif et patient qu'un daltonien aura fait de sa propre vue, si ce daltonien a su profiter en même temps des occasions qui lui sont offertes de connaître clairement et complétement les faits relatifs à la vision normale des couleurs, a plus de chance de conduire à une représentation fidèle des phénomènes qu'une comparaison entreprise par un observateur à vue normale. »

..... « 6. Je suis néen 1814. Ma vue est excellente, excepté pour la perception des couleurs. J'aime d'ailleurs les couleurs brillantes, ainsi que les scènes et les tableaux où il y en a.

» Je crois que j'avais huit ou dix ans quand, en prenant un morceau d'étoffe rouge pour une feuille verte, je donnai lieu de soupçonner que mes impressions relatives aux couleurs avaient quelque chose de particulier; à mesure que j'avançai en âge, de continuelles erreurs de ce genre firent croire à mes amis que ma vue était défectueuse; mais je ne le compris pas moi-même pendant longtemps, et je persistai à soutenir que je voyais clairement les couleurs, mais que je me trompais sur leurs noms.

» Je devins ingénieur civil, et j'eus, pendant plusieurs années, à exécuter de nombreux dessins relatifs à ma pro-

fession. Ces dessins étaient fréquemment coloriés, et je me souviens d'avoir dû souvent demander à d'autres quelles couleurs je devais employer pour copier un dessin; mais ces difficultés ne me firent pas d'abord grande impression, et, jusqu'à un certain âge, je ne soupçonnai pas que ma vue fût différente de celle des autres. Je me trompais fréquemment, et j'étais mis dans l'embarras par bien des circonstances relatives aux couleurs (1); mais je persistais à croire que je me trompais seulement quant aux noms des couleurs et non quant aux impressions que j'y attachais; j'étais fortifié dans cette opinion en remarquant que les personnes qui essayaient de rectifier mes erreurs se disputaient souvent au sujet du nom de certaines teintes.

» J'avais près de trente ans, lorsqu'une erreur grossière où je m'opiniâtrai, malgré le témoignage positif des autres, me conduisit à soupçonner que ma vision des couleurs pouvait être défectueuse, et une fois ce soupçon admis, il se confirma bien vite. Je réussis à déterminer, je ne me rappelle plus bien comment, les principaux caractères de ce défaut, et je reconnus mon insensibilité pour une des couleurs primaires. Je connus plus tard les descriptions qu'on avait faites de cas analogues, et maintenant j'ai rassemblé de nombreuses informations sur ce sujet, qui me permettent d'analyser et d'exprimer mes sensations beaucoup mieux que je ne l'aurais fait il y a quelques années. »

Après ces renseignements historiques, M. Pole résume ainsi qu'il suit le symptômes de sa dyschromatopsie :

« A. Le bleu et le jaune sont toujours parfaitement reconnus, même leurs tons les plus clairs et les plus foncés, et ne sont jamais confondus l'un avec l'autre.

» B. Ces deux couleurs paraissent exister seules dans le

(1) Je me souviens en particulier de m'être étonné que la coloration rose des Alpes au coucher du soleil, qui jetait dans le ravissement tous mes amis, me semblât une déception.

spectre solaire, le bleu correspondant aux rayons les plus réfrangibles, et le jaune aux moins réfrangibles. Le rouge est vu comme jaune.

» C. Le rouge est souvent confondu avec le noir ou plutôt avec le gris.

» D. Je le confonds aussi avec l'orangé (E) et avec le jaune.

» F. Le rouge est aussi confondu avec le vert. C'est même de tous les symptômes le plus ordinaire.

» G. Il est confondu avec le brun (H), avec le bleu et (I) avec le violet.

» K. Le cramoisi et le rose cramoisi (*pink*) ne paraissent avoir aucune analogie avec le rouge du vermillon.

» L. On reconnaît fréquemment le rouge, quand il est d'un ton bien marqué et qu'il tire sur l'écarlate, ou plus généralement sur l'orangé.

» M. Le vert est la couleur qui embarrasse le plus le malade, à qui elle ne semble donner aucune sensation définie.

» N. Le vert n'est pas seulement confondu avec le rouge, mais avec le noir, le blanc et le gris.

» O. On le confond aussi avec l'orangé, (P) avec le jaune, (Q) avec le bleu, (R) avec le violet, (S) avec le brun.

» T. L'orangé est confondu avec le jaune.

» V. Le violet est confondu avec le blanc ou le gris, et (W) avec le bleu.

» X. Les tons légers ou foncés de certaines couleurs donnent lieu à plus d'erreurs que les autres. »

Tel est le chaos de symptômes que les daltoniens décrivent en général, avec plus ou moins de détails, aux personnes qui ont la vue normale. M. Pole est parvenu à les ramener à quelques symptômes généraux très-simples, en étudiant l'impression produite sur ses yeux par le spectre solaire et les assemblages de couleurs désignés par M. Chevreul,

sous le nom de *cercles* et de *gammes chromatiques* (1). Nous le laisserons encore parler lui-même.

« 10. Le premier fait et le plus certain que je connaisse, c'est qu'il y a deux couleurs que je vois réellement, et que j'identifie tout de suite avec les couleurs nommées *jaune* et *bleu* par les personnes à vue normale. Le bleu d'outremer et le jaune de chrome, et les parties du spectre de Fraunhofer voisine des raies D et F, excitent les sensations que je suis capable d'éprouver le plus complétement et forment l'un avec l'autre le contraste le plus marqué que je puisse concevoir.

» Il m'est évidemment impossible de savoir si la sensation que j'ai de ces couleurs est la même que celle des personnes à vue normale; mais cela n'a aucune importance, car nous ne pouvons juger des idées que par leur manifestation; je trouve, d'ailleurs, que je puis comprendre et approuver tout ce qui se dit communément au sujet du jaune et du bleu, et qu'on comprend et qu'on approuve généralement ce que mes impressions me font dire de ces deux couleurs. Cela est pour moi une preuve suffisante que je vois ces couleurs comme les autres hommes. Cette expérience est générale chez les daltoniens, qui tous indiquent le bleu et le jaune comme les couleurs dont ils sont le plus certains, et qu'ils sont assurés de ne jamais confondre l'une avec l'autre.

» 11. Le fait le plus important après celui-là, c'est que mes idées de la troisième couleur primitive, le *rouge*, ne s'accordent pas avec celles des personnes à vue normale.

» Le terme *rouge* est si peu défini dans le langage ordinaire, que j'ai eu beaucoup de peine à définir par un exemple la couleur qui est généralement considérée comme pure

---

(1) M. Pole avait à sa disposition un cercle chromatique et une série de gammes, peints par M. Digeon, rue Galande, 5, à Paris, conformément aux instructions de M. Chevreul.

de tout mélange de bleu ou de jaune. Beaucoup de personnes instruites s'expriment très-différemment à ce sujet, et j'ai moi-même souvent trouvé de la différence entre des échantillons de rouge qui m'étaient donnés comme identiques par des personnes à vue normale. Je crois cependant que le *carmin* est, en général, regardé comme la matière colorante qui représente le mieux le rouge pur.

» Or ce rouge n'est pas du tout invisible pour moi; il me donne une sensation très-marquée de couleur, par laquelle je puis reconnaître, dans bien des cas, des corps de cette teinte. Si je me bornais à cette assertion, il n'y aurait pas lieu de considérer ma vue comme bien défectueuse à l'égard de cette couleur. Mais en examinant de plus près ce que je vois réellement, je suis forcé d'en venir à la conclusion que la sensation que j'éprouve n'est pas une sensation réellement distincte, mais une simple modification de ma sensation du *jaune*. C'est en réalité du jaune que je vois, mélangé de gris ou de noir, du jaune sombre.

» Je pense me le démontrer à moi-même de plusieurs manières. D'abord je trouve que parmi les différents tons de la gamme du jaune, il en est un, le ton numéroté 16, qui me donne exactement la même impression que le rouge du cercle chromatique. En second lieu, je puis imiter l'effet du rouge pour mes propres yeux en mélangeant une partie de noir de fumée avec 5 ou 6 parties de poudre de jaune de chrome. Troisièmement, enfin, avec l'appareil de M. Maxwell (1), j'imite assez bien la teinte du carmin par

(1) Cet appareil, qui se trouve décrit dans le tome XXI des *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, se compose essentiellement de deux disques circulaires, concentriques et fixés à un même axe, mais de diamètres inégaux. Si l'on place sur le disque le plus petit un papier d'une couleur déterminée, et sur l'autre des secteurs diversement colorés, en donnant à l'appareil un mouvement de rotation rapide, on voit le disque central environné d'une auréole teinte de la couleur qui résulte du mélange des couleurs qui recouvrent le disque le plus large. En variant convenablement la nature et l'étendue angulaire des divers secteurs colorés, on peut amener

une combinaison de 90 parties de noir avec 10 parties de jaune de chrome.

» 12. Je puis donc être assuré que la couleur ordinairement appelée rouge est distinctement visible à mes yeux, non pas comme une couleur particulière, mais comme un *ton* du jaune. Si je parcours le cercle chromatique de Chevreul en partant du rouge, pour m'avancer du côté où le rouge passe graduellement au violet, la sensation du jaune devient de plus en plus faible, le caractère sombre de la teinte devient, au contraire, de plus en plus sensible, de façon que le jaune disparaît bientôt et est remplacé par un gris sombre parfaitement incolore. Le phénomène se présente avant que la limite du *rouge* soit dépassée; et j'arrive ainsi à reconnaître qu'il y a pour moi une nuance de rouge qui, en tant que couleur, m'est parfaitement invisible. C'est un cramoisi bien défini, correspondant à peu près à la 5e division, après celle qui est marquée rouge-violet; il est pour moi identique avec le ton 17 de la gamme du gris neutre. Je puis l'imiter en mélangeant 3 ou 4 parties de carmin en poudre avec 1 partie d'outremer; et sur l'appareil de M. Maxwell, 86 parties de carmin mélangées avec 14 d'outremer produisent le même effet que 7 parties de blanc mélangées avec 93 de noir.

» Cette teinte rouge, qui pour moi est neutre, n'existe

---

les deux teintes à l'égalité et déterminer de la sorte les proportions dans lesquelles il faut mélanger deux ou plusieurs couleurs pour imiter une couleur donnée. On peut aussi déterminer la composition des mélanges équivalents en recouvrant les deux disques de secteurs différemment colorés de manière à obtenir par la rotation des teintes identiques. M. Maxwell représente les résultats des expériences de ce genre par des équations faciles à interpréter. Ainsi l'équation

$$m\mathrm{A} + n\mathrm{B} = m'\mathrm{A}' + n'\mathrm{B}'$$

signifie que des secteurs dont les couleurs sont A et B et dont les étendues angulaires sont dans le rapport de m à n produisent le même effet que des secteurs de couleur A′ et B′ dont les étendues angulaires sont dans le rapport de m' à n'.

pas dans le spectre; elle est au nombre des teintes qui établiraient le passage entre le rouge et le violet du spectre. L'extrémité rouge du spectre me donne une sensation marquée de jaune, l'extrémité violette une sensation de bleu.

» 13. Je puis maintenant facilement achever ma description de la partie du cercle de Chevreul qui va du rouge-violet au jaune. Son apparence est pour moi simplement celle de la partie supérieure de la gamme du jaune, en d'autres termes, elle me présente une série de *tons* successifs du jaune, qui commence à la couleur pure, et s'assombrit peu à peu par l'addition d'une proportion de plus en plus considérable de noir, jusqu'à la limite incolore que je viens d'indiquer. Ainsi le jaune-orangé m'apparaît comme du jaune un peu sombre; le rouge-orangé ou écarlate est plus sombre, le rouge-carmin l'est plus encore, et le rouge-violet ou cramoisi me paraît un simple noir sans aucun mélange de jaune. Les gradations de *teinte* visibles à l'œil normal sont pour moi remplacées par des gradations de *tons*, l'élément rouge paraissant agir non comme un élément de couleur, mais comme un simple élément d'obscurité.

» 14. L'apparence de la partie violette du cercle de Chevreul, c'est-à-dire de la partie comprise entre le rouge-violet et le bleu, est tout à fait analogue à celle qui vient d'être décrite. Je vois le bleu parfaitement, mais les diverses teintes du violet ne me paraissent que du bleu assombri; par exemple, le *violet* du cercle de Chevreul est pour moi identique au numéro 18 de la gamme du bleu, qui est un simple mélange de bleu et de noir; et je peux imiter, par le mélange de poussières noires et bleues ou par la rotation rapide d'un système de disques noirs et bleus, plusieurs combinaisons du bleu et du rouge. Cela est bien naturel; comme j'ai assimilé les effets d'une matière colorante rouge à ceux d'un agent d'obscurité, l'addition du rouge au bleu aura pour effet de modifier le *ton*, mais non la *teinte*. Ainsi, dans le cercle de Chevreul, en commençant au bleu

vif et cheminant du côté du rouge, je vois le bleu s'obscurcir de plus en plus, jusqu'au rouge-violet où disparaît toute couleur.

» 15. J'ai maintenant parcouru les deux tiers du cercle chromatique, savoir l'espace qui s'étend du jaune au bleu en passant par le rouge; le troisième tiers comprend les teintes que l'œil normal reconnaît pour *vertes*. Les apparences qu'il présente au daltonien sont très-simples.

» En partant du bleu vif et marchant du côté du vert, je trouve que la sensation de couleur diminue pour moi graduellement et que l'obscurité me paraît croissante, jusqu'à la seconde ou la troisième division après le *bleu vert*, où je ne vois plus qu'un gris neutre, qui pour moi est exactement pareil au n° 18 de la gamme du gris. Au delà, la clarté augmente de nouveau, et la sensation du *jaune* commence à apparaître; l'éclat et la couleur vont sans cesse en augmentant jusqu'à la division *jaune*, où la sensation d'obscurité a entièrement disparu, et qui me donne l'impression du jaune normal.

» Ainsi l'apparence de la partie verte du cercle chromatique correspond pour moi exactement à celle de la partie rouge. D'abord je trouve une teinte particulière (qui est vert pur pour les yeux normaux), qui me paraît entièrement neutre et incolore, et que je perçois comme un gris sombre; en second lieu, toutes les teintes vertes comprises entre cette teinte neutre et le bleu ne sont pour moi que des tons du bleu et peuvent être représentées par un mélange de bleu et de noir; troisièmement, enfin, les teintes vertes situées du côté du jaune sont simplement des tons du jaune et peuvent s'imiter pour moi parfaitement en assombrissant la teinte du jaune pur. Je suis, en réalité, aussi complétement aveugle pour le vert que pour le rouge; je ne crois pas que ce symptôme de l'affection que j'étudie ait reçu jusqu'ici toute l'attention qu'il mérite.

» ..... 17. Si nous considérons, conformément à une

doctrine aujourd'hui très-accréditée, la combinaison du bleu et du jaune comme donnant naissance à du blanc et le vert comme une couleur indépendante, nous ne pouvons qu'accepter le fait sous la forme où il se présente, et admettre que les daltoniens sont insensibles à *deux* couleurs primitives, le rouge et le vert, et non à une seule, comme on le croit généralement.

» Mais comme il m'est bien difficile de supposer que mes deux couleurs, le jaune et le bleu, ne sont pas aussi des sensations indépendantes, l'idée d'un *tétrachromatisme* fondamental paraît se présenter d'elle-même comme la base d'une échelle des couleurs; il faudrait au moins *quatre* couleurs types pour représenter toutes les autres par de simples mélanges. Mais il ne m'appartient pas de discuter davantage cette question.

» 18. En résumé, le cercle de Chevreul me présente un point d'un jaune pur, un autre d'un bleu pur, deux points d'un gris incolore et une série de tons du jaune et du bleu. Je retombe ainsi sur mon assertion que je n'éprouve que trois sensations de couleur, celle du bleu, celle du jaune et celle qui résulte de leur mélange. »

M. Pole donne une figure de cette description, que nous croyons pouvoir nous dispenser de reproduire. Il y ajoute un système d'équations obtenues par la méthode de M. Maxwell, et qui montrent qu'il lui est possible d'imiter toutes les couleurs qu'il voit par de simples mélanges de jaune de chrome et de bleu d'outremer.

Il explique ensuite, comme il suit, tous les symptômes de ses affections décrites plus haut sous les rubriques A, B, C, etc., en faisant remarquer combien ces symptômes si incohérents en apparence sont faciles à concevoir dès qu'on admet l'insensibilité de l'œil du daltonien pour deux couleurs primitives.

« A. N'a pas besoin d'explication.

» B. L'apparence du spectre est précisément analogue à

celle du cercle chromatique. Le passage de la sensation du jaune à celle du bleu a lieu, je crois, à peu près au milieu de l'intervalle des raies *b* et F de Fraunhofer.

» C, N. S'expliquent en remarquant que les teintes neutres du rouge et du vert semblent grises.

» D, E, F, G, O, P, S, T. Puisque certaines nuances du rouge et du vert, aussi bien que toutes les espèces d'orangé et de brun, apparaissent comme des tons du jaune, ces cinq couleurs doivent être confondues les unes avec les autres. Le rouge et le vert sont les couleurs les plus répandues de la nature, et comme leurs nuances les plus ordinaires sont situées du côté jaune de la teinte neutre des daltoniens, la confusion du rouge et du vert est le symptôme le plus universellement connu de cette affection de la vue. Le vert de pré et l'écarlate sont peut-être les exemples les plus fréquents de ces deux couleurs; pour moi, ce sont deux tons presque identiques du jaune.

» H. Le rouge qui est confondu avec le bleu est toujours cramoisi ou rose cramoisi (*pink*), et n'appartient jamais à une des variétés écarlates ou orangées; et il est évident que tous les rouges situés du même côté de la teinte neutre que le bleu seront vus par le daltonien comme des bleus....

» J. Le violet n'étant pour nous qu'un bleu sombre, il est naturel qu'on le confonde avec le cramoisi et qu'on confonde le violet-lilas avec le rouge-amaranthe.

» K. La remarque faite par Dalton de l'absence de toute analogie entre les sensations provoquées par le cramoisi et le rose cramoisi et les sensations provoquées par le vermillon et l'uniforme des soldats anglais est maintenant parfaitement intelligible. Le cramoisi est un gris sombre, le rose-cramoisi est un bleu sale, tandis que l'écarlate est un jaune très-marqué, et ces deux ordres de teintes sont pour les daltoniens aussi différents l'un de l'autre que peuvent l'être le jaune et le gris pour les personnes à vue normale.

» L. Toutes les nuances écarlates du rouge apparaissent nettement comme du jaune sombre.

» M. L'extrême embarras dans lequel les daltoniens sont jetés par la couleur verte peut se comprendre facilement. Il est pour eux ce que le blanc ou le gris est pour les autres hommes, c'est-à-dire parfaitement incolore. Il ne devient visible comme couleur que s'il est mélangé de jaune ou de bleu.

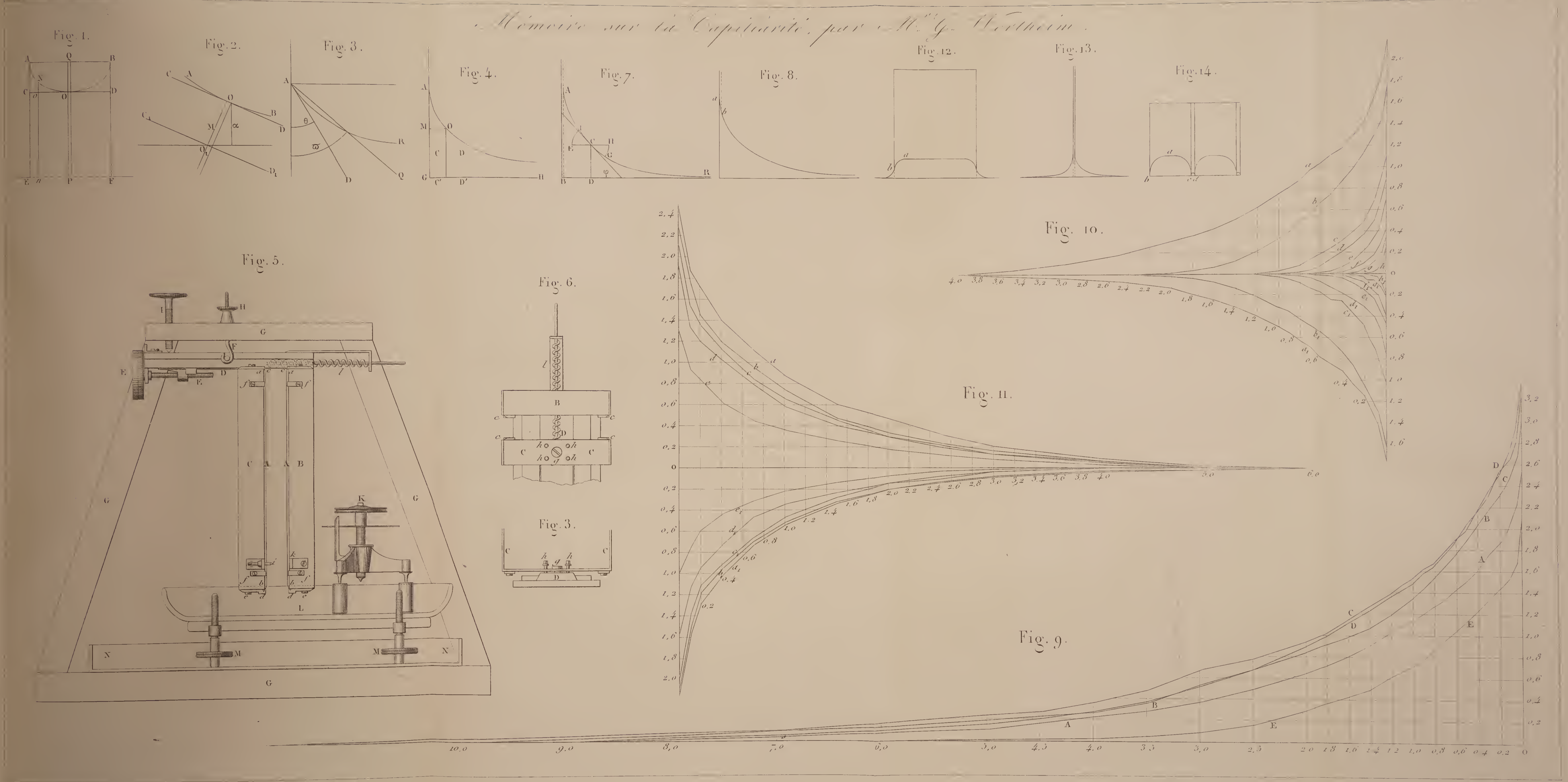
» Q, R, W. Tous les violets et tous les verts situés du côté bleu de la teinte neutre semblent des bleus sombres.

» V. S'il y a plus de rouge que de bleu dans un violet, l'impression du bleu peut devenir insensible et le violet se confondre avec le gris.

» X. Le phénomène n'a lieu qu'avec les teintes composées où il n'entre qu'une faible quantité de jaune ou de bleu. Pour le bleu et le jaune pur, je crois que la vue des daltoniens a toute la finesse de la vue normale. »

M. Pole éprouve lui-même tous les symptômes mentionnés dans cette liste, tandis que dans la plupart des descriptions publiées du daltonisme, on ne trouve qu'une partie de ces symptômes, qui n'est pas toujours la même. L'opinion commune des médecins est même que cette affection est variable au plus haut degré d'un individu à l'autre. M. Pole pense, au contraire, que le daltonisme est une affection unique, consistant dans l'absence des sensations du rouge et du vert, les sensations du bleu et du jaune existant seules, et il croit que l'extrême diversité des descriptions données par les malades de l'état de leur vue tient tant au défaut de précision du langage qu'à l'imparfaite analyse que les malades ont faite de leurs sensations. Ainsi, les daltoniens ne confondant pas le rouge-écarlate et les teintes analogues avec le jaune pur s'imaginent qu'ils voient le rouge, tandis qu'ils ne voient en réalité qu'un ton plus ou moins sombre du jaune. M. Pole lui-même a partagé cette erreur jusqu'à l'époque où il a étudié scientifiquement son

affection, et il fait observer que s'il avait été interrogé à cette époque par un médecin, il lui aurait fait une peinture de ses sensations, d'où l'on aurait conclu que la sensation du vert était seule absente chez lui. Après avoir bien constaté les imperfections de sa propre vue, il a soumis au même genre d'épreuves la vue de trois daltoniens, et l'a trouvée caractérisée, comme la sienne, par l'absence des sensations du rouge et du vert. En faisant usage de l'appareil de M. Maxwell, il a pu représenter pour ces trois personnes toutes les couleurs possibles par des mélanges de jaune et de bleu, mais les *proportions* de ces mélanges n'ont pas été exactement les mêmes que pour lui. Il soupçonne d'ailleurs que ces proportions ne sont pas les mêmes à toute époque pour la même personne.


Mémoire sur la Capillarité, par M. G. Wertheim.
Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 7.
Fig. 8.
Fig. 12.
Fig. 13.
Fig. 14.
Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 3.
Fig. 10.
Fig. 11.
Fig. 9.

FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DES BASES PHOSPHORÉES;

PAR M. AUG.-WILH. HOFMANN.

Lu à la Société royale de Londres.

DEUXIÈME MÉMOIRE (1).

THÉORIE DES BASES DIATOMIQUES. — COMBINAISONS DIPHOSPHONIQUES.

En examinant, au point de vue de ses effets généraux sur les progrès de la science, la riche moisson de découvertes qui, dans ces dernières années, a récompensé si largement les efforts des chimistes, on est forcé de reconnaître que l'une des acquisitions les plus précieuses est celle qui se rapporte au développement de la théorie des composés polyatomiques. Il est rare, en effet, qu'une théorie ait jeté un plus grand jour sur des faits déjà établis, ou exercé sur les travaux des chimistes une influence plus fécondante et plus inspiratrice. Fixant l'attention, pour la première fois, dans les recherches classiques de M. Graham et de M. Liebig sur les acides polybasiques, étendue plus tard et généralisée par les expériences de MM. Gerhardt et Williamson, elle a dernièrement ouvert dans les belles recherches de M. Berthelot sur la glycérine un nouveau champ de découvertes, dont la culture assidue a déjà fait naître une grande variété de résultats. L'un des pas les plus remarquables dans le développement de ces idées est sans contredit la transformation, observée par M. H.-L. Buff, du dibromure d'éthylène en sulfocyanate correspondant, qui ouvrait la voie à une série de conclusions importantes, jusqu'à ce que la doctrine des composés polyatomiques eût reçu dans les brillantes recherches expérimentales de M. Wurtz

(1) Voir le premier Mémoire, t. LXII, p. 385.

sur les alcools diatomiques sa plus claire et sa plus élégante expression.

En considérant l'infatigable activité que les chimistes ont développée dans l'étude des acides polybasiques, et, plus récemment, dans celle des alcools polyatomiques, on ne peut que s'étonner du peu d'attention accordé jusqu'ici aux bases polyacides. Il est vrai que nous possédons déjà bon nombre d'observations précieuses sur ces corps; mais elles sont isolées, et les faits qu'elles ont établis ne sont que des acquisitions accidentelles. Considérées dans le sens scientifique comme classe, et regardées dans leurs rapports avec d'autres groupes, les bases polyatomiques étaient encore à étudier.

Quant à la constitution de ces composés, ainsi qu'aux conditions sous lesquelles ils prendraient naissance, on ne pouvait avoir de doute. Car, de même qu'on peut faire dériver d'une seule molécule d'eau un alcool monatomique, un acide monobasique, ou une base monacide, suivant la nature du radical monatomique remplaçant l'hydrogène; de même on devait parvenir, par un choix convenable de radicaux polyatomiques, à river ensemble deux ou plusieurs molécules d'eau pour former une base polyacide, de la même manière que l'introduction d'autres radicaux polyatomiques a permis de réaliser la formation d'alcools polyatomiques et d'acides polybasiques. Il ne restait qu'à soumettre ces idées à l'épreuve de l'expérience.

Des matériaux pour la construction de ce groupe de corps se présentaient sans équivoque dans le chlorure, le bromure et l'iodure d'éthylène et ses homologues. Comme j'avais réussi, il y a quelques années, à transformer par l'action de l'ammoniaque les composés correspondants d'éthyle en bases éthyliques monacides, j'avais le droit d'espérer que le traitement analogue des composés d'éthylène donnerait naissance aux bases diacides. Des recherches sur quelques-uns des corps produits dans ces réactions avaient

été déjà publiées par M. Cloëz et plus récemment par M. Natanson, et leurs résultats paraissaient au premier abord donner peu d'encouragement à un tel essai. Mais un examen attentif de ces travaux me convainquit bientôt que, vus sous le jour que les progrès de la science ont jeté depuis sur ce sujet, les résultats obtenus par ces chimistes sont loin d'être défavorables à mes conceptions théoriques.

J'ai repris l'étude de ces réactions qui n'a pas manqué de confirmer expérimentalement la justesse de mes vues. Mais l'action de l'ammoniaque sur le chlorure, le bromure, et l'iodure d'éthylène, présente, indépendamment des difficultés indiquées par la théorie, des obstacles inattendus auxquels j'étais préparé d'avance.

Considérons, pour un moment, les combinaisons que peut engendrer l'action réciproque de l'ammoniaque et d'un bromure diatomique, par exemple le dibromure d'éthylène. De même que le bromure d'éthyle, agissant sur une seule molécule d'ammoniaque, donne naissance à la formation des quatre bromures :

$$[(C^2H^5)\ H^3N]Br\ (1),$$
$$[(C^2H^5)^2H^2N]Br,$$
$$[(C^2H^5)^3H\ N]Br,$$
$$[(C^2H^5)^4\ \ N]Br,$$

de même on peut s'attendre à ce que le dibromure d'éthylène, en agissant sur deux molécules d'ammoniaque, produise quatre bromures diatomiques, savoir :

$$[(C^2H^4)''\ H^6N^2]''Br^2,$$
$$[(C^2H^4)''^2H^4N^2]''Br^2,$$
$$[(C^2H^4)''^3H^2N^2]''Br^2,$$
$$[(C^2H^4)''^4\ \ N^2]''Br^2.$$

(1) $H = 1$; $O = 16$; $C = 12$, etc.

Mais ces corps sont loin d'être les seuls qui, dans la conception présente des composés diatomiques, puissent se former dans cette réaction.

On sait par les recherches de M. Wurtz que le dibromure d'éthylène ne passe pas d'un seul coup à l'état d'alcool éthylénique, mais qu'il existe un terme intermédiaire de la série, retenant encore la moitié du brome,

Dibromure d'éthylène.	Bromure intermédiaire.	Alcool éthylénique.
$(C^2H^4)'' \left\{ \begin{array}{l} Br \\ Br \end{array} \right.$	$(C^2H^4)'' \left\{ \begin{array}{l} Br \\ HO \end{array} \right.$	$(C^2H^4)'' \left\{ \begin{array}{l} HO \\ HO. \end{array} \right.$

On ne pouvait donc douter que, sous certaines conditions, le dibromure d'éthylène réagirait sur l'ammoniaque comme un composé monatomique, donnant naissance à une autre série de corps dans laquelle l'hydrogène serait plus ou moins remplacé par le radical monatomique C^2H^4Br, savoir :

$$[(C^2H^4Br)\ H^3N]Br,$$
$$[(C^2H^4Br)^2\ H^2N]Br,$$
$$[(C^2H^4Br)^3\ H\ N]Br,$$
$$[(C^2H^4Br)^4\ \ N]Br.$$

De plus, si la réaction avait lieu en présence de l'eau, on devait s'attendre à ce que le brome, éliminé en tout ou en partie sous forme d'acide bromhydrique, fût remplacé par le résidu moléculaire de l'eau ; ainsi, indépendamment de composés mixtes contenant à la fois du brome et de l'oxygène, il pouvait se produire une série de sels dans laquelle une molécule $C^2H^4HO = C^2H^5O$ entrât monatomiquement, savoir :

$$[(C^2H^5O)\ H^3N]Br,$$
$$[(C^2H^5O)^2\ H^2N]Br,$$
$$[(C^2H^5O)^3\ H\ N]Br,$$
$$[(C^2H^5O)^4\ \ N]Br.$$

Enfin, quand on se rappelle la tendance que manifestent les composés de l'éthylène à se résoudre en présence des alcalis en dérivés vinyliques, il était assez vraisemblable qu'une quatrième série de corps prît naissance, savoir :

$$[(C^2H^3)\,H^3N]Br,$$
$$[(C^2H^3)^2H^2N]Br,$$
$$[(C^2H^3)^3H\,N]Br,$$
$$[(C^2H^3)^4\quad N]Br.$$

Alors se présenta le problème peu séduisant de tirer d'une masse de bromure d'ammonium non moins de seize ammoniaques différentes.

Dans les expériences sur la réaction entre le dibromure d'éthylène et l'ammoniaque, que j'espère exposer dans un Mémoire spécial, je n'ai certainement pas rencontré toutes ces combinaisons ; mais à la place des termes qui manquent, il est apparu de nouveaux produits dont on pouvait à peine prévoir la formation dans l'état actuel de nos connaissances. Sans entrer pour le moment dans le détail de ces produits, je ferai seulement observer que la complication de cette réaction m'a conduit à soumettre le dibromure d'éthylène à l'action de l'éthylamine, de la diéthylamine, et enfin de la triéthylamine au lieu de l'ammoniaque. Car on ne pouvait pas douter que la substitution progressive de l'éthyle à l'hydrogène dans l'ammoniaque simplifiât le procédé, le nombre des produits possibles de la réaction étant considérablement diminué. L'ammoniaque, en effet, comme je viens de le démontrer, est capable de produire non moins de seize composés, sans compter les produits secondaires. L'éthylamine n'en peut fournir plus de douze, et la diéthylamine plus de huit; tandis que, dans la réaction réciproque entre la triéthylamine et le dibromure d'éthylène, le nombre des composés possibles, dans les circonstances les plus favorables, est limité à quatre.

L'expérience a réalisé cette attente, le nombre de produits engendrés dans ces réactions diminuant à mesure que

l'ammoniaque considérée renferme un plus grand nombre d'équivalents d'hydrogène remplacés. Cependant l'expérience avec la triéthylamine, qui me promettait la solution la plus simple et la plus claire de mon problème, ne m'a pas entièrement satisfait, puisque je n'ai pas réussi à obtenir plus de trois composés sur les quatre indiqués par la théorie. Ce ne fut qu'en répétant l'expérience dans la série phosphorique, et en remplaçant la triéthylamine par la base phosphorée correspondante, que je parvins à obtenir tous les composés, et que les résultats, n'étant troublés par aucun produit accidentel, apparurent comme la pure expression de la théorie. Dans la réaction entre le dibromure d'éthylène et la triéthylphosphine, on reconnaît avec bonheur les caractères bien tranchés de la base phosphorée; et les produits qui résultent de cette action dévoilent les rapports entre les bases monatomiques et diatomiques avec un degré de clarté et de généralité que je n'ai jamais observé dans aucune réaction analogue entre les corps de la série azotée. C'est la netteté de ces réactions qui m'engage à ouvrir l'exposé de mes recherches sur les bases polyatomiques en général, par la description des corps appartenant à la série du phosphore.

GROUPE ÉTHYLÉNIQUE.

Action du dibromure d'éthylène sur la triéthylphosphine.

Mélange-t-on ces deux corps en quantités modérées, le liquide se trouble, mais aucune élévation de température n'indique d'action chimique. Le mélange, abandonné pendant quelques heures, laisse déposer des cristaux blancs, dont la formation continue jusqu'à ce que tout le liquide se prenne en une masse blanche saline. Si l'on chauffe doucement le liquide, la cristallisation s'opère instantanément, mais il se produit alors une réaction des plus violentes, capable de projeter une portion du sel qui en résulte,

Opère-t-on sur une assez grande échelle dans des vases remplis d'air, et agite-t-on, la chaleur dégagée par l'oxydation de la base phosphorée suffit souvent pour faire commencer la réaction.

Il est donc avantageux, en préparant des quantités considérables de cristaux blancs, d'ajouter à la triéthylphosphine deux fois son volume d'éther, de mélanger la solution éthérée avec le dibromure d'éthylène dans un ballon rempli d'acide carbonique, et de chauffer le mélange au bain-marie. Le ballon communique avec un réfrigérant inverse pour condenser et faire retomber les vapeurs. Ou bien, on peut introduire le mélange de triéthylphosphine, de dibromure d'éthylène et d'éther, dans de longs tubes préalablement étirés à la lampe, qu'après avoir scellés, on plonge pour quelques heures dans l'eau bouillante. Comme le prix du dibromure d'éthylène est insignifiant en comparaison de celui de la triéthylphosphine, j'ai toujours, en commençant l'étude de cette réaction, employé la première substance en excès. La triéthylphosphine est rapidement fixée par le dibromure d'éthylène, et la réaction peut être considérée comme terminée, lorsque le disulfure de carbone n'accuse plus la présence de la base phosphorée libre dans le mélange. Dès que ce point est atteint, on jette les bromures cristallins sur un filtre, on laisse l'éther s'écouler, on débarrasse enfin les cristaux d'un excès de bromure d'éthylène, en les lavant pendant quelque temps avec de l'éther anhydre dans lequel ils sont complétement insolubles.

Les cristaux ainsi obtenus se dissolvent avec la plus grande facilité dans l'eau et dans l'alcool ordinaire, moins facilement dans l'alcool absolu, même bouillant. Cette solution dépose, par le refroidissement, des cristaux bien développés qui supportent une chaleur de 100° sans se décomposer, mais qui manifestent une légère tendance à tomber en déliquescence à l'air. L'analyse de ces cristaux et leur manière de se comporter avec les réactifs prouvent sans

contredit que, dans l'action du dibromure d'éthylène sur la triéthylphosphine, il se produit au moins deux bromures. La détermination du brome au moyen du nitrate d'argent, dans des produits provenant de différentes préparations et purifiés par des cristallisations successives dans l'alcool, a donné les nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX
Brome.	32,10	29,58	28,30	28,05	27,46	27,30	27,15	26,85	25

Après une nouvelle cristallisation, la quantité de brome précipité par le nitrate d'argent ne montra plus aucune diminution.

L'analyse complète des cristaux purifiés par un grand nombre de cristallisations dans l'alcool (on la trouvera dans la suite de ce Mémoire) m'a conduit à l'expression très-simple :

$$C^8H^{19}PBr^2 = C^6H^{15}P + C^2H^4Br^2,$$

d'où il résulte que ce corps est produit par la combinaison d'une molécule de triéthylphosphine avec une molécule du composé bromé.

La purification de la seconde substance qui fournit avec le nitrate d'argent une plus grande proportion de brome, et qu'on retrouve dans l'eau mère du produit qui vient d'être mentionné, présente quelques difficultés. Comme je reviendrai plus tard sur ce corps dans la description détaillée des combinaisons individuelles, je me contente d'indiquer ici le caractère général de la réaction, en citant la formule à laquelle m'a conduit l'étude de cette substance. L'analyse de ce bromure, ainsi que celles de toute une série de corps qui en dérivent, indiquent la formule

$$C^{14}H^{34}P^2Br^2 = 2C^6H^{15}P + C^2H^4Br^2;$$

ce qui montre que le second produit est une combinaison

de deux molécules de triéthylphosphine avec une molécule de dibromure d'éthylène.

Ces observations suffisent pour établir la nature particulière de la réaction. Il est clair qu'il faut y distinguer deux phases successives, selon que le bromure d'éthylène s'empare d'une ou de deux molécules de triéthylphosphine. Des produits secondaires peuvent aussi prendre naissance; je les laisse de côté pour le moment, me proposant d'y revenir dans la suite. Je ferai cependant observer ici que lorsque l'expérience se fait avec des substances pures et dans les circonstances indiquées, les deux bromures sont presque les seuls produits de la réaction.

Ces deux corps sont devenus les points de départ de deux groupes considérables de composés qui peuvent, même à présent, être distingués comme *série de composés monatomiques* et *série de composés diatomiques*.

Je passe maintenant à la description détaillée des différents termes de ces séries.

SÉRIE DE COMPOSÉS MONATOMIQUES. — COMPOSÉS MONOPHOSPHONIQUES.

Sels de brométhyl-triéthylphosphonium.

Bromure de brométhyl-triéthylphosphonium. — Je désigne sous cette longue dénomination la substance cristalline qui se produit par l'union d'une molécule de dibromure d'éthylène avec une molécule de triéthylphosphine. La préparation de ce composé a déjà été décrite dans les paragraphes précédents. C'est le produit principal de la réaction, quand le dibromure d'éthylène est en excès.

L'équation

$$C^2H^4Br^2 + C^6H^{15}P = C^8H^{19}PBr^2$$

exige à peu près 1 volume de bromure d'éthylène pour 1,5

volume de triéthylphosphine; mais lors même qu'on *chauffe* une plus grande quantité du composé bromé avec la base phosphorée, soit en présence ou en l'absence de l'éther ou de l'alcool, on obtient toujours une quantité très-appréciable du second bromure. C'est seulement en abandonnant à la *température ordinaire* un *immense* excès de dibromure sur la triéthylphosphine, soit en présence ou en l'absence de l'éther, qu'on évite entièrement la formation du second bromure. Dans cette réaction, qui n'exige pas moins de vingt-quatre heures pour s'accomplir entièrement, il se dégage une grande quantité de gaz, qui n'apparaît pas quand les substances sont chauffées ensemble.

Pour purifier un produit qui contient des quantités appréciables du second bromure, il est nécessaire de le faire cristalliser au moins trois ou quatre fois dans l'alcool absolu; il est en outre avantageux d'ajouter à l'alcool dans la dernière cristallisation une moyenne quantité d'éther. La solution abandonnée à elle-même dépose souvent des cristaux bien formés. Ces cristaux peuvent être desséchés à 100° sans s'altérer; ils fondent vers 235°, mais ils éprouvent dans ce cas une décomposition partielle qui donne lieu à un dégagement abondant d'acide bromhydrique. Le bromure, purifié par la méthode indiquée ci-dessus, a donné, à l'analyse, les nombres suivants :

I. $0^{gr},5630$ de bromure ont donné $0^{gr},6521$ d'acide carbonique et 0,3173 d'eau.

II. $0^{gr},4926$ de bromure précipité par le nitrate d'argent ont donné 0,3004 de bromure d'argent.

Une simple expérience a montré que le nitrate d'argent n'enlève à ce composé qu'une partie du brome qu'il renferme. Le liquide, séparé par filtration du bromure d'argent, a été traité par le carbonate de soude pour le débar-

rasser de l'excès d'argent, et évaporé à sec. Le résidu, calciné avec de la chaux et dissous dans l'acide nitrique, a donné par addition du nitrate d'argent une nouvelle quantité de bromure d'argent. J'ai donc essayé d'obtenir la totalité du brome, en me servant d'oxyde d'argent récemment précipité, procédé que j'avais trouvé avantageux en pareils cas. Le résultat a confirmé mon attente. La digestion avec l'oxyde d'argent enlève tout le brome, et montre que la quantité précipitée par le nitrate d'argent n'est que la moitié de la quantité totale.

III. $1^{gr},8445$ de bromure digéré avec l'oxyde d'argent ont donné, après que l'excès d'oxyde eut été enlevé au moyen de l'acide nitrique, 2,2635 de bromure d'argent.

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^8 H^{19} P Br^2,$$

ainsi qu'on le voit par la comparaison suivante :

	Théorie.			Expériences. I.	II.	III.
C^8...	96	31,37		31,59	»	»
H^{19}...	19	6,21		6,26	»	»
P....	31	10,14		»	»	»
Br...	80	26,14	52,28	»	25,94	52,22
Br...	80	26,14		»	»	
	306	100,00				

L'interprétation de ces résultats ne présente aucune difficulté. Les cristaux sont évidemment le bromure d'un monophonnium, dans lequel 3 équivalents d'éthyle se sont substitués à 3 équivalents d'hydrogène, tandis que le quatrième équivalent d'hydrogène est remplacé par le radical secondaire $C^2 H^4 Br$, qu'on pourrait appeler pour le moment éthyle monobromé ou bromélhyle.

La formule moléculaire

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br$$

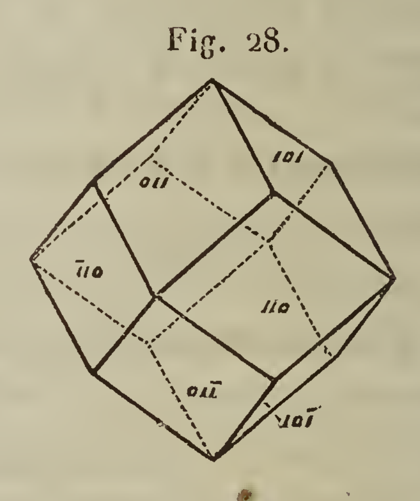
représente la constitution de ce sel.

J'ai déjà fait observer qu'on obtient quelquefois ce bromure en cristaux bien définis. J'en dois la détermination cristallographique qui suit à l'obligeance de mon ami M. Quintino Sella :

« Système monométrique (régulier).

110 (*fig.* 28) (1).

Fig. 28.



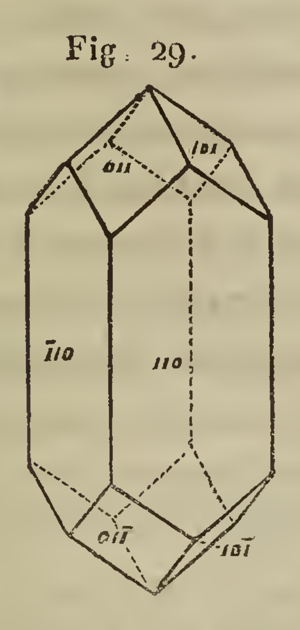
Angles.		Calculés.	Observés.
		° ′	° ′
110, $\bar{1}10$	=	90.0	89.45
110, 101	=	60.0	59.45
110, $01\bar{1}$	=	60.0	60. 4
110, 011	=	60.0	59.34
110, $10\bar{1}$	=	60.0	60.19
$\bar{1}10$, 011	=	60.0	60. 3
$\bar{1}10$, 101	=	60.0	60. 4

» Les cristaux sont des dodécaèdres rhomboïdaux. Ils sont

(1) Les numéros des figures dans ce Mémoire sont la suite de ceux du premier Mémoire.

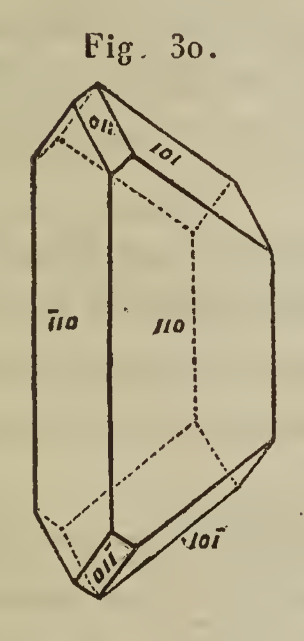
souvent allongés de manière à prendre l'aspect de cristaux dimétriques (*fig.* 29). Il arrive même quelquefois qu'une

Fig. 29.



des faces $\bar{1}10$ (*fig.* 30) est plus développée que la face parallèle $1\bar{1}0$ (*fig.* 30), comme il n'existait guère que la moitié du cristal (*fig.* 29). Quelquefois on observe des stries sur les faces dont les arêtes sont parallèles à celles du dodécaèdre rhomboïdal.

Fig. 30.



» Éclat gras.

» Dureté inférieure à celle du gypse.

» Les cristaux n'exercent aucune influence sur la lumière polarisée. »

Lorsqu'on traite à froid le bromure par les sels d'argent,

le brome extérieur au métal phosphonique est remplacé par le radical acide uni à l'argent, tandis que le brome appartenant au phosphonium reste intact. De cette manière, on obtient les sels du nouveau métal qui manifeste une tendance à s'unir avec un excès de sel d'argent sous la forme de combinaisons doubles. Le *chlorure* et le *nitrate*, préparés en soumettant le bromure à l'action du chlorure et du nitrate d'argent, sont extrêmement solubles dans l'eau et l'alcool, et ne donnent pas de cristaux distincts. Le *sulfate* se présente sous la forme de longues aiguilles blanches, aussi très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. On l'obtient très-facilement par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le sel double qui se forme en traitant le bromure de bromethyl-triéthylphosphonium par le sulfate d'argent; il se précipite en cristaux, lorsqu'on ajoute de l'alcool et de l'éther à la liqueur concentrée du sel contenant l'acide sulfurique dégagé par l'hydrogène sulfuré. Le sulfate, traité par l'iodure de barium, fournit l'*iodure* en lames nacrées, très peu solubles dans l'eau.

Je n'ai pas examiné ces sels en détail, car ils ne présentent presque aucun intérêt au point de vue théorique; d'ailleurs la constitution du bromure qui constitue le point de départ de la série est suffisamment corroborée par l'analyse des sels de platine et d'or.

Sel de platine. — Si l'on ajoute du dichlorure de platine au chlorure obtenu par la digestion du bromure avec un excès de chlorure d'argent, le sel de platine se dépose par le refroidissement en prismes jaune-orangé pâle, qui acquièrent souvent un pouce de longueur. Ce sel est assez peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il peut être recristallisé sans décomposition. Par ces recristallisations, le sel s'obtient quelquefois, sous des conditions qui ne sont pas encore suffisamment établies, en cristaux d'apparence octaédrique.

Ce sel de platine, quoique assez peu soluble, diffère

néanmoins essentiellement du sel platinique de diphosphonium décrit plus loin, qui accompagne le sel de brométhyltriéthylphosphonium. Ce dernier est presque insoluble dans l'eau et se précipite des solutions les plus étendues. Ce caractère fournit un moyen de reconnaître la pureté du bromure de monophosphonium dans les cristallisations successives auxquelles on doit le soumettre pour le purifier. Le sel est pur lorsque la solution étendue, traitée par le chlorure d'argent, ne donne plus de précipité par le dichlorure de platine.

I. $0^{gr},4593$ de sel de platine ont donné 0,3854 d'acide carbonique et 0,1880 d'eau.

II. $0^{gr},5397$ de sel de platine ont donné 0,4515 d'acide carbonique et 0,2157 d'eau.

III. $0^{gr},549$ de sel de platine calciné avec le carbonate de sodium ont donné 0,785 d'un mélange de bromure et de chlorure d'argent, et 0,1253 de platine.

Ces nombres fixent la formule

$$C^8H^{19}BrPPtCl^3 = [(C^2H^4Br)C^2H^5)^3P]Cl, PtCl^2.$$

	Théorie.			Expériences. I.	II.	III.
C^8...	96	22,26		22,88	22,81	»
H^{19}...	19	4,41		4,55	4,44	»
P....	31	7,19		»	»	»
Br...	80	18,55	43,25	»	»	43,11 (1)
Cl^3...	106,5	24,70		»	»	
Pt...	98,7	22,89		»	»	22,82
	431,2	100,00				

Comme je l'ai déjà mentionné, ce sel de platine peut

(1) Dans la supposition admissible que la substance contient 3 équivalents de chlore pour 1 équivalent de brome.

s'obtenir aisément en longues et fines aiguilles qui montrent toutefois très-rarement des faces terminales bien formées. Je n'ai réussi qu'une fois à produire des cristaux à faces un peu mieux développées. Ces cristaux, examinés par M. Quintino Sella, ont donné les résultats suivants :

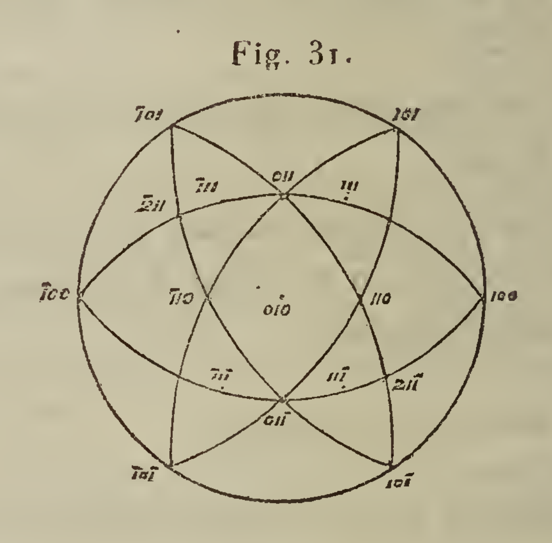
« Système monoclinique :

$$100, 101 = 55^\circ 59'; \quad 001, 101 = 33^\circ 3'; \quad 010, 111 = 60^\circ 37'.$$

» Formes observées :

100, 010, 110, 101, $\bar{1}01$, 011, 111, $\bar{1}11$, $\bar{2}11$ (*fig.* 31).

Fig. 31.



Angles.	Calculés.	Observés.
	° ′	° ′
100, 010 =	90. 0	»
100, 110 =	45.55	45.57
100, 101 =	55.59	55.51
100, $\bar{1}01$ =	122.40	122.40
100, 011 =	89.12	89.12
100, 111 =	60.50	61. 1
100, $\bar{1}11$ =	117.56	117.50
100, $\bar{2}11$ =	137. 4	136.54
010, 110 =	44. 5	»
010, 101 =	90. 0	»
010, $\bar{1}01$ =	90. 0	»
010, 011 =	55.49	55.49
010, 111 =	60.37	»

Angles.	Calculés.	Observés.
	° ′	° ′
010, $\bar{1}11$ =	60.14	»
010, $\bar{2}11$ =	67.30	»
110, $\bar{1}10$ —	88.11	88. 7
110, 101 =	67. 6	67. 8
110, $\bar{1}01$ =	112. 3	111.53
110, 011 =	65.35	65.29
110, $01\bar{1}$ =	66.48	66.50
110, 111 =	46.15	46. 6
110, $\bar{1}1\bar{1}$ =	89.14	»
110, $\bar{1}11$ =	88.15	»
110, $11\bar{1}$ =	46.57	»
110, $\bar{2}11$ =	103.33	»
110, $21\bar{1}$ =	38.21	»
101, $\bar{1}01$ =	66.41	66.49
101, 011 =	46. 6	46. 2
101, 111 =	29.23	29.18
101, $\bar{1}11$ =	69.54	»
101, $\bar{2}11$ =	86.42	»
$\bar{1}01$, 011 =	46.28	46.24
$\bar{1}01$, 111 =	69.49	»
$\bar{1}01$, $\bar{1}11$ =	29.46	»
$\bar{1}01$, $\bar{2}11$ =	29.36	»
011, $01\bar{1}$ =	111.38	111.37
011, 111 =	28.22	28.11
011, $\bar{1}1\bar{1}$ =	109.11	»
011, $\bar{1}11$ =	28.44	28.36
011, $11\bar{1}$ =	108.36	»
011, $\bar{2}11$ =	47.52	47.42
011, $21\bar{1}$ =	103.56	»
111, $\bar{1}1\bar{1}$ =	121.14	121.23

Angles.		Calculés.	Observés.
		° ′	° ′
$111, \bar{1}11$	=	57. 7	56.49
$111, 11\bar{1}$	=	93.12	»
$111, \bar{2}11$	=	76.14	75.53
$111, 21\bar{1}$	=	82. 5	»
$\bar{1}11, 11\bar{1}$	=	120.28	»
$111, \bar{2}11$	=	19. 7	19. 4
$\bar{1}11, 21\bar{1}$	=	124.23	»
$\bar{2}11, 21\bar{1}$	=	134.59	»

Selon Naumann :

$$a:b:c = 0,6580:1:0,9685; \quad \gamma = 89^\circ 2'.$$

Formes observées :

$\infty\bar{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, ∞P, $\bar{P}\infty$, $-\bar{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, P, $-P$, $2\bar{P}2$.

Selon Weiss :

$$a:b:c = 1:0,9685:0,6580; \quad aoc = 90^\circ 58'.$$

Formes observées :

$a:\infty b:\infty c$; $\infty a:b:\infty c$; $a:b:\infty c$; $a:\infty b:c$; $-a:\infty b:c$

$\infty a:b:c$; $a:b:c$; $-a:b:c$; $-\frac{1}{2}a:b:c$.

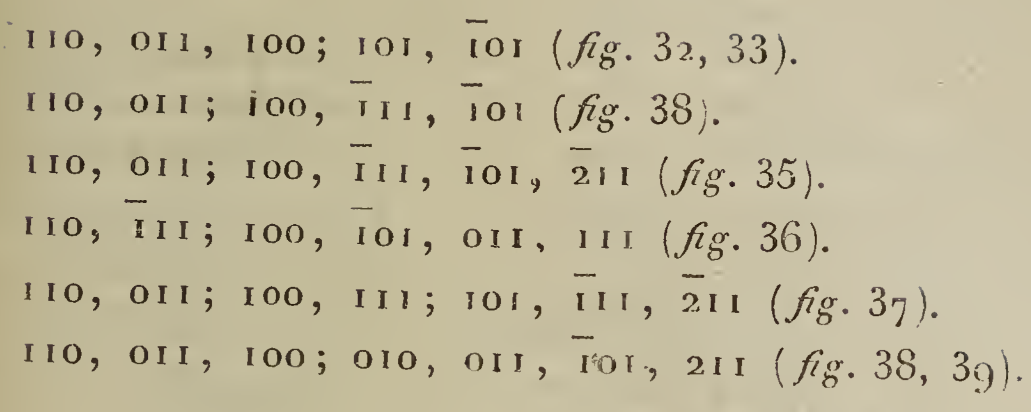
Selon Lévy :

$$MM = 88^\circ 11'; \quad MP = 90^\circ 40'; \quad b:h = 1:0,4726.$$

Formes observées :

h', g', M, o', a', e', $d^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{1}{2}}$, a_3.

» Combinaisons observées :



110, 011, 100; 101, $\bar{1}01$ (*fig.* 32, 33).
110, 011; 100, $\bar{1}11$, $\bar{1}01$ (*fig.* 38).
110, 011; 100, $\bar{1}11$, $\bar{1}01$, $\bar{2}11$ (*fig.* 35).
110, $\bar{1}11$; 100, $\bar{1}01$, 011, 111 (*fig.* 36).
110, 011; 100, 111; 101, $\bar{1}11$, $\bar{2}11$ (*fig.* 37).
110, 011, 100; 010, 011, $\bar{1}01$, 211 (*fig.* 38, 39).

Fig. 32. Fig. 33. Fig. 34.

Fig. 35. Fig. 36. Fig. 37.

» Les faces 011 sont quelquefois très-inégalement développées, comme on le voit dans les *fig.* 32 et 33 et dans

les *fig.* 38 et 39; dans ces circonstances, quelques-unes

Fig. 38.

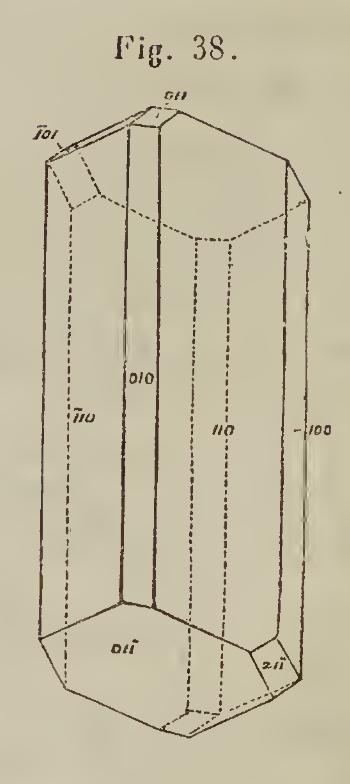
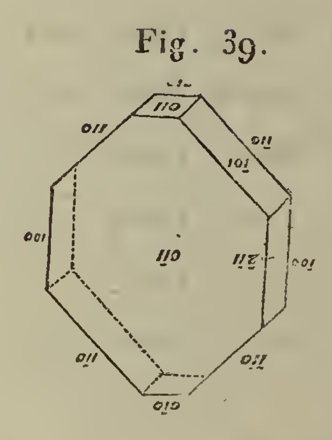


Fig. 39.



des faces des formes 111, $\bar{1}11$, $\bar{2}11$ sont capables de disparaître, comme on peut le voir par les *fig.* 38 et 39.

» Clivages: 100, 110; éclat : vitreux.

» Couleur : orangé avec une teinte jaune dans les petits et rouge dans les larges cristaux.

» Le plan des axes optiques est parallèle à l'axe de symétrie [010], car on observe des anneaux à travers les faces du prisme 110, dont les centres sont disposés symétriquement par rapport à [010]. La ligne moyenne principale est perpendiculaire à [010]. »

Sel d'or. — Aiguilles jaune pâle, difficilement solubles dans l'eau froide, recristallisables dans l'eau bouillante.

0gr, 2394 de sel d'or ont laissé après ignition 0gr, 0841 d'or.

La formule

$$C^8H^{19}BrPAuCl^4 = [(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Cl, AuCl^3$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
1 équival. de phosphonium.	226	40,00	»
4 équival. de chlore.	142	25,13	»
1 équival. d'or.	197	34,87	35,12
1 équival. de sel d'or.	565	100,00	

J'ai essayé en vain de préparer l'hydrate

$$C^8H^{20}BrPO = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P] \\ H\end{matrix}\right\} O$$

appartenant à ces sels.

En parlant de l'analyse du bromure, j'ai déjà fait remarquer que ce sel, traité par l'oxyde d'argent, abandonne la totalité du brome qu'il contient. Quand on ajoute de l'acide chlorhydrique et du dichlorure de platine au liquide caustique séparé par filtration du sel d'argent, on n'obtient plus les aiguilles caractéristiques du sel platinique peu soluble; mais le liquide concentré par l'évaporation dépose des octaèdres bien définis, jaune-rougeâtre, qui renferment une autre base. On arrive à un résultat exactement semblable en essayant de préparer la base au moyen du sulfate en faisant intervenir la baryte. Après avoir séparé le sulfate de barium, il reste un liquide fortement alcalin qui ne fournit également que le sel de platine octaédrique, tandis que la présence du bromure de barium dans la solution indique la transformation du système moléculaire primitif. L'élimination du second équivalent de brome au moyen des sels d'argent, qui n'a lieu immédiatement et complétement que dans les liquides alcalins, peut aussi s'effectuer dans les solutions neutres et même acides par une ébullition prolongée, quoique toujours lentement et d'une manière incomplète. Si l'on précipite le bromure par un excès de nitrate d'argent, le liquide filtré dépose, après ébullition et évaporation, une nouvelle quantité de bromure d'argent; mais, dans la plupart des cas, même

après une ébullition prolongée, une quantité considérable du brome reste à l'état latent et peut se reconnaître immédiatement en filtrant de nouveau et en saturant le liquide par un léger excès d'ammoniaque; tout le brome est alors précipité à l'état de bromure d'argent. La manière dont ce produit se comporte fournit, en effet, une distinction caractéristique du bromure brométhylique, qui permet souvent de reconnaître cette substance d'une manière convenable. Il est digne de remarque que les alcalis caustiques fixes n'exercent qu'une légère influence sur le bromure de triéthylphosphonium brométhylique; ils le précipitent sans altération, à l'état cristallin, de la solution aqueuse froide, et ce n'est qu'après quelque temps qu'il se produit des changements qui affectent sa constitution intime. La nature de ces changements n'a pas encore été éclaircie. On peut faire bouillir les cristaux, pendant quelque temps, avec la liqueur alcoolique sans qu'ils se décomposent. Le bromure n'éprouve non plus aucune altération par une digestion prolongée dans l'eau ou l'alcool à 100°.

Sels d'oxéthyl-triéthylphosphonium.

Iodure. — Lorsqu'on neutralise par l'acide iodhydrique le liquide caustique obtenu en traitant par l'oxyde d'argent le bromure de triéthylphosphonium brométhylique, on obtient par l'évaporation un iodure qui cristallise en aiguilles, et qui se dissout très-facilement dans l'eau et dans l'alcool. On produit les plus beaux cristaux en ajoutant de l'éther à la solution alcoolique jusqu'à l'opalescence et en l'abandonnant à elle-même. Quand on a ajouté trop d'éther, le nouvel iodure se précipite sous la forme d'une huile qui ne se prend que lentement en masse cristalline. Le sel se colore à 100°, et doit par conséquent être desséché dans le vide.

I. $0^{gr},3003$ d'iodure ont donné 0,3615 d'acide carbonique et 0,1890 d'eau.

II. $0^{gr},4665$ d'iodure ont donné 0,5760 d'acide carbonique et 0,2832 d'eau.

III. $0^{gr},3705$ d'iodure ont donné 0,2990 d'iodure d'argent.

IV. $0^{gr},2970$ d'iodure ont donné 0,2427 d'iodure d'argent.

V. $0^{gr},4080$ d'odure ont donné 0,3344 d'iodure d'argent.

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^8C^{20}OPI = [(C^2H^5O)(C^2H^5)^3H]I,$$

qui exige les valeurs suivantes :

Théorie.			Expériences.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C^8..	96	33,10	32,84	33,67	»	»	»
H^{20}..	20	6,90	6,99	6,74	»	»	»
O...	16	5,51	»	»	»	»	»
P...	31	10,69	»	»	»	»	»
I...	127	43,80	»	»	43,62	44,16	44,28
	290	200,00					

La transformation du phosphonium brométhylique a donc lieu exactement comme l'analogie le faisait prévoir ; le brome est éliminé à l'état de sel argentique, sa place étant prise par le résidu moléculaire de l'eau :

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3]Br + Ag^2O + H^2O$$
$$= 2AgBr + \left.\begin{matrix}[(C^2H^5O)(C^2H^5)^3P]\\ H\end{matrix}\right\} O.$$

Hydrate. — La solution caustique de l'oxyde possède les propriétés caractéristiques de cette classe. Au-dessus de l'acide sulfurique, la solution s'épaissit en une masse sirupeuse extrêmement déliquescente, dont on peut séparer la

base en gouttes huileuses, en ajoutant de la potasse. Sa décomposition par la chaleur est remarquable : à une température assez élevée, celle-ci se scinde en oxyde de triéthylphosphine, en éthylène et en eau :

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^5O)(C^2H^5)^3P] \\ H\end{matrix}\right\}O = (C^2H^5)^3PO + C^2H^4 + H^2O.$$

On a démontré la formation de l'oxyde de triéthylphosphine par la préparation du sel de platine; l'éthylène, en le transformant en bromure.

L'équation ci-dessus représente le résultat final de l'action de la chaleur, résultat qui est toutefois précédé de plusieurs changements intermédiaires dont je reparlerai dans un autre chapitre.

Bromure. — Extrêmement soluble. Se dessèche au-dessus de l'acide sulfurique en une masse indistinctement cristalline.

Chlorure. — Ce composé ressemble au bromure sous tous les rapports. Les deux sels produisent facilement des combinaisons doubles avec l'iodure et le bromure de zinc. Sous l'influence du pentabromure et du pentachlorure de phosphore, le chlorure subit des transformations remarquables, sur lesquelles je reviendrai tout à l'heure.

Perchlorate. — Lamelles assez peu solubles dans l'eau froide. Je n'ai analysé aucun de ces sels, puisque la composition de cette série de corps est suffisamment établie par l'analyse des sels de platine et d'or.

Sel de platine. — En ajoutant de l'acide chlorhydrique et du dichlorure de platine à la solution alcaline qui a fourni l'iodure, on obtient, par l'évaporation, le sel de platine mentionné ci-dessus, cristallisant en octaèdres bien développés, dont je communiquerai les mesures. Il se dissout facilement dans l'eau chaude et peut être cristallisé sans altération. Sa composition est représentée par la for-

mule

$$C^8H^{20}OPPtCl^3 = [(C^2H^5O)(C^2H^5)^3P]Cl,\ PtCl^2,$$

d'après les analyses suivantes :

I. 0gr,4626 de sel de platine ont donné 0,4510 d'acide carbonique et 0,2217 d'eau.

II. 0gr,5278 de sel de platine, calcinés avec du carbonate de sodium, ont donné 0,1408 de platine et 0,6175 de chlorure d'argent.

III. 0gr,5195 de sel de platine ont donné 0,1405 de platine et 0,6110 de chlorure d'argen.

IV. 1gr,3105 de sel de platine, précipités par l'acide sulfhydrique, ont donné 0,3522 de platine.

Les sels analysés provenaient de différentes préparations. L'échantillon soumis à l'analyse IV a été obtenu dans des circonstances particulières, sur lesquelles je reviendrai plus tard.

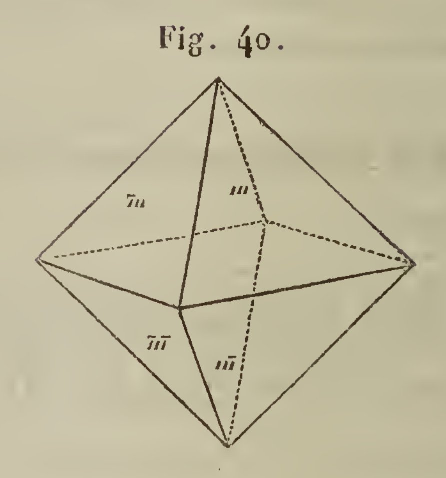
	Théorie.		Expériences.			
			I.	II.	III.	IV.
C^8	96	26,07	26,58	»	»	»
H^{20}	20	5,43	5,32	»	»	»
O......	16	4,35	»	»	»	»
P......	31	8,42	»	»	»	»
Pt.	98,7	26,81	»	26,68	27,04	26,87
Cl^3.....	106,5	28,92	»	28,94	29,08	»
	368,2	100,00				

Voici les détails des mesures de M. Quintino Sella :
« Système monométrique.

» Formes observées :

111 (*fig.* 40).

Fig. 40.



Angles.	Calculés.	Observés.
$111, 11\bar{1} =$	70°32′	70° 7′
$11\bar{1}, \bar{1}1\bar{1} =$	70.32	70.33
$\bar{1}1\bar{1}, \bar{1}11 =$	70.32	70.16
$\bar{1}11, 111 =$	70.32	71. 4
$111, \bar{1}1\bar{1} =$	109.28	109.32
$\bar{1}11, 11\bar{1} =$	109.28	109.44

» Les octaèdres sont généralement très-petits. Les cristaux n'ont aucune influence sensible sur la lumière polarisée. Couleur orangée. »

Sel d'or. — Aiguilles jaune d'or peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante. Dans une quantité d'eau bouillante insuffisante pour les dissoudre, elles se fondent en une huile jaune transparente. Nullement décomposées par la recristallisation. Précipitées, par le trichlorure d'or, de la solution chlorhydrique modérément concentrée.

$0^{gr},630$ de sel d'or, précipités par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné 0,2475 d'or.

La formule

$$C^8H^{20}OPAuCl^4 = [(C^2H^5O)'(C^2H^5)^3P]'Cl,\ AuCl^3$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
1 équiv. de phosphonium.	163	32,48	»
4 équiv. de chlore.	142	28,28	»
1 équiv. d'or.	197	39,24	39,28
1 équiv. de sel d'or.	502	100,00	

J'ai déjà fait allusion à la décomposition que subit le chlorure du phosphonium oxéthylique sous l'influence du pentabromure de phosphore. Les deux corps agissent l'un sur l'autre avec une violence extrême ; il se dégage de l'oxybromure de phosphore et de l'acide bromhydrique, et l'on obtient pour résidu le chlorure de phosphonium bromethylique au moyen duquel le composé oxéthylique avait été d'abord préparé :

$$[(C^2H^5O)(C^2H^5)^3P]Cl + PBr^5$$
$$= POBr^3 + HBr + [C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Cl.$$

Rien n'est plus facile que d'avoir une preuve expérimentale de cette transformation qui possède un certain intérêt au point de vue théorique. Après avoir enlevé aussi complétement que possible par l'évaporation l'oxybromure et l'excès de pentabromure, et après avoir ajouté du dichlorure de platine au liquide restant, on obtient un sel peu soluble encore impur qui, après le lavage par l'eau, peut être décomposé par l'hydrogène sulfuré, et par suite complétement purifié. Si on précipite par un excès de nitrate d'argent le chlorure ainsi formé, et si on ajoute de l'ammoniaque au nitrate de la base séparé par filtration du chlorure d'argent et doucement chauffé, il se produit immédiatement un abondant précipité de bromure d'argent. Cette réaction est

caractéristique du composé brométhylique. De plus, lorsqu'on ajoute du dichlorure de platine à la solution du nitrate débarrassé d'argent et qu'on recristallise le précipité platinique dans l'eau bouillante, on obtient par le refroidissement les magnifiques aiguilles du sel platinique du triéthylphosphonium brométhylique. Je me suis dispensé d'analyser ce sel, d'abord parce qu'il n'y avait aucun doute sur sa nature, puis parce que j'ai eu l'occasion de fixer par un chiffre (ainsi qu'on le verra par la suite) le caractère de la réaction exactement semblable qui a eu lieu entre le chlorure d'oxéthyl-triéthylphosphonium et le pentachlorure de phosphore.

On voit donc que le groupe moléculaire C^2H^5O, que nous supposons remplacer l'hydrogène dans le sel, subit, sous l'influence du pentabromure de phosphore, des changements tout à fait pareils à ceux que, conçu comme partie constituante de l'alcool, il éprouverait dans des circonstances analogues.

La facilité avec laquelle le phosphonium brométhylique se change en composé oxéthylique par l'action de l'oxyde d'argent, et la simple reproduction de celui-là au moyen du pentabromure de phosphore, suggèrent un grand nombre d'expériences nouvelles. En considérant les rapports qui existent entre les phosphoniums brométhylique et oxéthylique, qui ne s'apercevrait que les deux radicaux remplaçant l'hydrogène et constituant la seule différence entre ces deux métaux organiques sont entre eux comme le bromure d'éthyle à l'alcool ou comme le bromure d'acéthyle à l'acide acétique? Mais s'il en est ainsi, quelle variété de corps nouveaux se fait entrevoir, même si la spéculation se borne aux transformations dont le groupe moléculaire C^2H^5O est susceptible dans l'alcool! Jusqu'à présent j'ai à peine pénétré dans cette nouvelle voie, et je dois me contenter de citer une seule expérience qui montre les substances en question sous un nouveau jour. Les sels de triéthylphos-

phonium brométhylique et oxéthylique peuvent être regardés comme des sels de tétréthylphosphonium dans lequel 1 atome d'hydrogène est remplacé respectivement par le brome et par le radical HO :

Bromure de tétréthylphosphonium.	$[(C^2H^4H)(C^2H^5)^3P]Br$,
Bromure de triéthylphosphonium brométhylique................	$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br$,
Bromure de triéthylphosphonium oxéthylique................	$[(C^2H^4HO)(C^2H^5)^3P]Br$;

et il reste à savoir si le composé brométhylé ne pouvait pas être transformé par un procédé simple en sel de tétréthylphosphonium. Cette transformation peut s'effectuer sans la moindre difficulté. En acidulant la solution du bromure brométhylique par de l'acide sulfurique, et en la faisant digérer avec du zinc granulé, on élimine le brome latent sous forme d'acide bromhydrique, tandis que sa place est prise par 1 équivalent d'hydrogène :

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br + 2H = HBr + [(C^2H^5)^4P]Br.$$

Sépare-t-on le liquide de l'excès de zinc, et le traite-t-on par l'oxyde d'argent, l'oxyde de zinc, le brome et l'acide sulfurique sont enlevés, tandis qu'on obtient une solution d'hydrate de tétréthylphosphonium qui, mélangée avec de l'acide chlorhydrique et du dichlorure de platine, fournit des octaèdres bien développés du sel platinique.

$0^{gr},444$ de ce sel, décomposé par l'acide sulfhydrique, ont donné 0,1240 de platine.

La formule

$$C^8H^{20}PPtCl^3 = [(C^2H^5)^4P]Cl, PtCl^2$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
1 équiv. de tétréthylphosphonium	147,0	41,75	»
1 équiv. de platinum..........	98,7	28,02	27,93
3 équiv. de chlore..........	106,5	30,23	»
1 équivalent de sel de platine.....	352,2	100,00	

Traité successivement par l'oxyde d'argent et l'acide iodhydrique, le chlorure obtenu dans l'analyse a été transformé en iodure correspondant. Ce sel caractéristique parut, après une comparaison attentive, exactement semblable à l'iodure de tétréthylphosphonium préparé de la manière ordinaire.

Nous avons donc ici un exemple de la transformation directe d'un terme du groupe éthylénique en composé éthylique, par une simple réduction. De semblables reproductions réussiraient sans doute dans beaucoup d'autres cas, et c'est peut-être ici l'occasion d'appeler l'attention sur l'intérêt qui s'attacherait à l'application de cette réaction à l'éther chlorhydrique intermédiaire de glycol découvert par M. Wurtz. Ce composé, soumis à l'action de l'hydrogène naissant, se transformerait directement en alcool éthylique :

$$(C^2H^4)''\left\{\begin{matrix}HO\\Cl\end{matrix}\right\} = C^2H^5ClO,$$

$$(C^2H^4)''\left\{\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}\right\} = C^2H^6O,$$

et pourrait être regardé, dans le sens de cette décomposition, comme de l'alcool monochloré.

Ce fut surtout la facilité avec laquelle on peut obtenir, du bromure brométhylique, un composé de tétréthylphosphonium, qui m'engagea à désigner du nom de *brométhyle* et d'*oxéthyle* les radicaux C^2H^4Br et C^2H^5O remplaçant l'hydrogène, qui se rencontrent dans les sels décrits plus

haut. J'ai voulu soumettre à l'épreuve de l'expérience les idées qui m'ont guidé dans le choix de ces termes. On sait, par les recherches de M. Regnault, que le dichlorure d'éthylène et le chlorure d'éthyle monochloré sont des corps essentiellement différents; il en est de même à l'égard du dibromure d'éthylène et du bromure d'éthyle monobromé, que j'ai obtenus dans le cours de ces expériences par l'action du brome sur le bromure d'éthyle. Mais, d'un autre côté, les groupes alliés de ces deux paires de combinaisons sont si intimement liés entre eux, que, sous l'influence de réactifs énergiques, ils donnent souvent exactement les mêmes produits de transformation. Je rappellerai la belle expérience de M. Beilstein, qui a démontré que le dichlorure d'éthylène et le chlorure d'éthyle monochloré, traités par la potasse alcoolique, subissent la même décomposition, donnent de l'acide chlorhydrique et se transforment en chlorure vinylique.

Le nom de *brométhyl-triéthylphosphonium* que j'ai adopté pour le métal produit par l'action du dibromure d'éthylène sur la triéthylphosphine, fait supposer jusqu'à un certain point que ce corps, dans des circonstances favorables, pourrait aussi s'obtenir par la réaction mutuelle entre la triéthylphosphine et le bromure d'éthyle monobromé. J'aurai l'occasion de montrer dans un autre chapitre jusqu'à quel point cette supposition est justifiée par l'expérience.

Sels de vinyl-triéthylphosphonium.

En traçant l'histoire des sels de brométhyl-triéthylphosphonium, j'ai fait remarquer que ces substances perdent leur brome latent, lorsqu'on les fait bouillir avec des sels d'argent. J'ai voulu m'assurer si cette réaction donnait lieu à la même métamorphose que le corps brométhylique subit sous l'influence de l'oxyde d'argent.

A l'état anhydre, le bromure brométhylique n'agit que lentement sur l'acétate d'argent. En présence de l'alcool ou de l'eau, la réaction s'accomplit bientôt à 100° centigrades. Le liquide séparé du bromure d'argent par la filtration ne produit plus de précipité lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque, ce qui démontre que tout le brome est éliminé. Évaporé avec l'acide chlorhydrique, le liquide dégage une grande quantité d'acide acétique. Après avoir été suffisamment concentré, il produit avec le dichlorure de platine un beau sel octaédrique qui peut être purifié par la cristallisation.

I. 0gr,4222 de sel de platine ont donné 0,4203 d'acide carbonique et 0,2017 d'eau.

II. 0gr,4215 de sel de platine d'une nouvelle préparation ont donné 0,4267 d'acide carbonique et 0,1990 d'eau.

III. 0gr,9430 de sel de platine, traité par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné 0,2660 de platine.

IV. 0gr,7115 de sel de platine ont donné 0,2015 de platine.

V. 0gr,3625 de sel de platine ont donné 0,1020 de platine.

VI. 0gr,6354 de sel de platine ont donné 0,1785 de platine.

VII. 0gr,5585 de sel de platine ont donné 0,1590 de platine.

VIII. 0gr,3675 de sel de platine ont donné 0,1025 de platine et 0,451 de chlorure d'argent.

Ces expériences caractérisent le composé

$$C^8H^{18}PPtCl^3 = [(C^2H^3)(C^2H^5)^3P]Cl, PtCl^2,$$

qui exige les valeurs suivantes :

	Théorie.	
C^8.....	96	27,41
H^{18}....	18	5,14
P......	31	8,85
Pt.....	98,7	28,19
Cl^3.....	106,5	30,41
	350,2	100,00

	Expériences.							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
bone...	27,15	27,61	»	»	»	»	»	»
lrogène.	5,30	5,24	»	»	»	»	»	»
tine....	»	»	28,20	28,33	28,13	28,09	28,47	27,89
ore....	»	»	»	»	»	»	»	30,39

On voit ainsi que l'action des sels d'argent, au moins de l'acétate d'argent, sur le bromure bromélhylique diffère de celle de l'oxyde. Tandis que ce dernier donne naissance à la formation d'un phosphonium oxéthylique, le premier produit un métal phosphoré dans lequel 3 atomes d'éthyle sont joints à 1 atome du radical C^2H^3, qu'on peut désigner sous le nom de *vinyle*. Ainsi, le produit formé par l'action de l'acétate d'argent sur le bromure bromélhylique est l'acétate de vinyl-triéthylphosphonium :

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br + 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Ag \end{matrix}\right\} O\right)$$

$$= 2\,AgBr + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ [(C^2H^3)(C^2H^5)^3P] \end{matrix}\right\} O.$$

Je me suis contenté d'établir la formation et la composition du corps vinylique par une analyse minutieuse et souvent répétée du sel platinique qui a été obtenu des produits des quatre opérations. Les sels de vinyl-triéthylphosphonium ressemblent aux composés oxéthyliques. J'ai préparé l'iodure qui cristallise, mais qui est excessivement soluble, même dans l'alcool absolu.

J'ai observé la formation des composés vinyliques dans plusieurs autres procédés que je mentionnerai brièvement ici, quoique je doive prévenir que l'évidence expérimentale sur laquelle sont basées ces observations est moins concluante.

Le composé oxéthylique différant du sel de vinyl-triéthylphosphonium simplement par les éléments d'une molécule d'eau que ce dernier contient en moins, la question qui se présentait tout naturellement était de savoir si, sous l'influence de la chaleur, le composé oxéthylique ne pourrait pas se changer en composé vinylique. Les résultats de deux expériences paraissent répondre affirmativement à cette question. Dans la première, le bromure de bromethyl-triéthylphosphonium a été soumis à une ébullition prolongée avec l'oxyde d'argent. Le produit de la réaction, transformé en sel platinique, a donné les nombres suivants :

I. $0^{gr},6956$ de sel de platine, calcinés avec du carbonate de sodium, ont donné 0,1985 de platine et 0,8528 de chlorure d'argent.

Dans l'autre expérience, entreprise principalement en vue d'étudier l'action de la chaleur sur la base oxéthylique, une solution concentrée de cette dernière a été évaporée à feu nu dans une capsule jusqu'à ce qu'une quantité très-appréciable eût été entièrement décomposée. Le résidu a été saturé par l'acide chlorhydrique, et précipité par le dichlorure de platine. Il s'est déposé un sel platinique amorphe, difficilement soluble, que j'examinerai dans une autre partie de ce Mémoire; et l'eau-mère a fourni un sel de platine octaédrique, qui s'est séparé de l'eau bouillante sous la forme de cristaux que j'ai soumis à l'analyse.

II. $0^{gr},4180$ de sel de platine, traité par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné 0,1180 de platine.

Ces chiffres caractérisent le composé vinylique.

	Composé vinylique.	Composé oxéthylique.	Expériences. I.	Expériences. II.
Platine......	28,19	26,81	28,53	28,23
Chlore.......	30,41	28,92	30,33	»

Cependant je dois ajouter que je n'ai pas réussi à reproduire ce résultat en répétant l'expérience d'une manière un peu différente. L'hydrate d'oxéthyl-triéthylphosphonium a été évaporé dans une cornue jusqu'à ce qu'une quantité considérable du sel platinique amorphe difficilement soluble eût été obtenue par le dichlorure de platine. L'eau mère de ce sel a fourni à l'évaporation des octaèdres bien formés.

0gr,3592 de ce sel de platine ont donné 0,3447 d'acide carbonique et 0,1752 d'eau.

Ce résultat prouve que le composé oxéthylique n'avait pas été changé.

	Composé vinylique.	Composé oxéthylique.	Expérience.
Carbone.....	27,41	26,07	26,17
Hydrogène..	5,14	5,43	5,42

La température, dans cette expérience, ne s'est jamais élevée au-dessus de 150° centigrades, ce qui pourrait expliquer la stabilité du corps oxéthylique dans ces circonstances.

Le composé vinylique paraît également susceptible d'être engendré par l'action de la chaleur sur le bromure brométhylique :

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br = [(C^2H^3)(C^2H^5)^3P]Br + HBr.$$

Des torrents d'acide bromhydrique se dégagent, et, après le traitement par le chlorure d'argent, le résidu donne, lorsqu'on ajoute le dichlorure, un sel platinique octaédrique. Ce n'est toutefois qu'avec difficulté que la décomposition est accomplie. Le dégagement d'acide bromhydrique continue pendant des heures, même quand le sel est maintenu à une température (entre 235° et 250°) à laquelle des quantités considérables se décomposent entièrement. C'est ce qui m'a empêché d'obtenir une quantité du sel suffisante

pour son identification avec le composé vinylique obtenu par l'action de l'acétate d'argent.

Les sels vinyl-triéthylphosphoniques se forment dans une ou deux autres réactions, qui seront mentionnées plus loin.

SÉRIE DE COMPOSÉS DIATOMIQUES. — COMPOSÉS DIPHOSPHONIQUES.

Sels d'éthylène-héxéthyl-diphosphonium.

Dibromure. — L'existence de ce sel parmi les produits de la réaction entre le dibromure d'éthylène et la triéthylphosphine a été déjà mentionnée dans l'introduction à la partie expérimentale de ce Mémoire. Mélange-t-on les deux corps dans les proportions indiquées par l'équation

$$C^2H^4Br^2 + 2C^6H^{15}P = C^{14}H^{34}P^2Br^2,$$

savoir : 1 volume de bromure d'éthylène pour 3 volumes de base phosphorée, on obtient le composé diatomique presque en quantité théorique. Il se distingue du produit monatomique de la même réaction par une plus grande solubilité, même dans l'alcool absolu, dont il ne se sépare qu'après une évaporation presque complète. Il cristallise en aiguilles inaltérables à l'air. Dans l'éther, ce sel est insoluble, comme le sont du reste tous les bromures des bases phosphorées, monatomiques ou diatomiques. Le dibromure obtenu par l'action directe du bromure d'éthylène sur la triéthylphosphine contient toujours une petite quantité de bromure monatomique, dont on ne peut le purifier que difficilement. De plus, si le dibromure d'éthylène n'avait pas été soigneusement purifié de l'acide bromhydrique adhérent, le sel qui en résulte serait aussi souillé par des traces du bromhydrate excessivement soluble de la base phosphorée, dont la présence entrave la purification du produit. Enfin, on ne peut jamais éviter entièrement la formation de l'oxyde de triéthylphosphine, même quand on a

opéré dans une atmosphère d'acide carbonique. Pour obvier à ces inconvénients, on a préparé le produit soumis à l'analyse, en saturant par l'acide bromhydrique l'hydrate qui sera décrit tout à l'heure.

I. $0^{gr},4837$ de bromure ont donné 0,7091 d'acide carbonique et 0,3543 d'eau.

II. $0^{gr},4850$ de bromure ont donné 0,4300 de bromure d'argent.

La formule

$$C^7 H^{17} P Br$$

est l'expression la plus simple de ces résultats. Mais le mode de formation et les caractères de ce corps que je discuterai dans les paragraphes suivants, prouvent sans équivoque que cette expression doit être doublée, et que le poids et la composition de la molécule de ce corps sont représentés par la formule

$$C^{14} H^{34} P^2 Br^2.$$

	Théorie.		Expériences. I.	Expériences. II.
C^{14}.......	168	39,62	39,98	»
H^{34}.......	34	8,02	8,13	»
P^2.......	62	14,62	»	»
Br^2.....	160	37,74	»	37,71
	424	100,00		

En comparant la composition des deux bromures dérivant du bromure d'éthylène par la fixation d'une ou de deux molécules de triéthylphosphine, on ne pouvait douter que la combinaison monatomique, même toute formée, dût encore être capable de s'approprier la seconde molécule de triéthylphosphine et de se transformer, de cette manière, en bromure diatomique. On peut facilement vérifier par l'expérience cette supposition. Le bromure monatomique

réagit énergiquement, même à la température ordinaire, sur une nouvelle quantité de base phosphorée, et passe, avec dégagement de chaleur, à l'état de composé diatomique

$$C^8H^{19}PBr^2 + C^6H^{15}P = C^{14}H^{34}P^2Br^2.$$

En présence de l'alcool et à 100°, la réaction est terminée en quelques secondes. J'ai suivi le résultat de cette simple expérience avec le plus vif intérêt; car sa réussite indiquait évidemment une source dont on pouvait tirer un nombre presque incalculable de composés diatomiques de la composition la plus variée. C'est pour cette raison que j'ai cru devoir démontrer par des chiffres le changement du bromure monatomique en bromure diatomique; et, dans les paragraphes suivants, j'aurai souvent l'occasion de citer des résultats analytiques qui ne laissent aucun doute sur la facilité de cette transformation.

La constitution moléculaire du nouveau bromure est représentée d'une manière satisfaisante par la formule

$$C^{14}H^{34}P^2Br^2 = \left[(C^2H^4)'' \left\{ \begin{matrix} (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \end{matrix} \right. \right]'' Br^2.$$

Ce sel dérive d'un métal diatomique, d'un diphosphonium, dans lequel 6 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 6 équivalents d'éthyle, tandis qu'aux 2 équivalents d'hydrogène qui restent s'est substitué le radical d'éthylène indivisible sous ces conditions. C'est le caractère diatomique de l'éthylène qui rive l'une à l'autre les deux molécules de triéthylphosphine, et qui donne au nouveau système moléculaire la stabilité nécessaire.

Le dibromure est promptement attaqué par les sels d'argent, et produit de cette manière une série fort étendue de composés diphosphoniques bien caractérisés, dont un grand nombre cristallise très-facilement. Cependant on observe fréquemment dans ces sels une tendance à former des combinaisons doubles; c'est pourquoi il vaut mieux les

préparer en traitant la base libre par les acides correspondants.

En examinant le dibromure, j'ai fait quelques observations que je saisirai l'occasion de poursuivre plus tard. Quand on ajoute de l'eau bromée à la solution aqueuse de ce sel, il se sépare immédiatement de très-belles aiguilles jaunes consistant en polybromure. Ces aiguilles peuvent être recristallisées dans l'eau bouillante, mais non toutefois sans éprouver une certaine décomposition. Elles n'ont qu'une stabilité éphémère. Quand on fait bouillir le composé, le brome continue à s'en dégager, le bromure primitif restant en arrière. Il se forme des polybromures, dont les caractères sont absolument analogues à ceux qui se forment par l'action du brome sur les bromures de toutes les bases ammoniques et phosphoniques que j'ai examinées.

J'ai déjà fait observer qu'en fixant une molécule de triéthylphosphine pour former le composé

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br,$$

le dibromure d'éthylène manifeste une manière d'être qu'on aurait dû plutôt attendre du bromure d'éthyle monobromé, son isomère. Il était assez intéressant d'examiner expérimentalement la manière dont se comporterait la triéthylphosphine avec ce bromure. Cette substance n'avait jamais été préparée.

Je l'ai obtenue en même temps avec le bromure d'éthyle dibromé $(C^2H^3Br^2)Br$, en soumettant le bromure éthylique à l'action du brome sec sous pression à une température de 180° centigrades. Le bromure d'éthyle monobromé est une huile pesante aromatique, bouillant à 110° centigrades, et par conséquent différant entièrement du dibromure d'éthylène, son isomère, qui bout à 130° centigrades. La base phosphorée est beaucoup plus lentement attaquée par le bromure bromé que par le dibromure; toutefois le résultat final est exactement le même, le bromure de mono-

phosphonium brométhylique et le dibromure de diphosphonium éthylénique étant produits. Le premier de ces sels s'obtient en quantité comparativement petite; de là l'impossibilité d'identifier le composé en question avec le bromure brométhylique formé au moyen du composé éthylénique, autrement que par la réaction caractéristique des sels d'argent, mentionnée dans un précédent paragraphe. Le composé diphosphonique au contraire s'obtient en assez grande quantité. Je n'ai pas eu de difficulté à établir l'identité absolue de ce composé avec le produit obtenu du dibromure d'éthylène, par une soigneuse comparaison des propriétés chimiques et physiques de ces substances, et de plus par l'analyse du di-iodure et du sel de platine préparé au moyen du dérivé brométhylique. On trouvera ces analyses dans les détails analytiques qui établissent la composition de ces sels.

Dihydrate. — On obtient aisément la base libre par l'action de l'oxyde d'argent sur le dibromure ou mieux sur le di-iodure, ce dernier étant, de tous les composés diphosphoniques de cette classe, le plus facile à obtenir à l'état de pureté. Si l'on emploie dans cette expérience la solution alcoolique du dibromure brut, les premières portions d'oxyde d'argent qu'on ajoute au liquide se dissolvent complétement, et la solution qui est déjà devenue alcaline, dépose une double combinaison blanche et cristalline du dibromure et du bromure d'argent. Cette dernière est complétement décomposée par une quantité additionnelle d'oxyde d'argent et par dilution avec de l'eau. Il se produit de cette manière un liquide extrêmement caustique, presque inodore, d'une saveur fortement alcaline et possédant l'amertume observée si souvent dans les analogues de la série azotée. Au reste, la base manifeste les propriétés qui caractérisent les hydrates de tétréthylphosphonium (1) et de

(1) *Philosophical Transactions*, 1857, partie II, p. 583.

tétréthylammonium (1). La solution évaporée dans une capsule ouverte absorbe rapidement l'acide carbonique et fournit en dernier lieu un mélange demi-cristallin de dihydrate et de carbonate. Évaporée dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, la solution alcaline se dessèche peu à peu en une masse sirupeuse extrêmement déliquescente qui ne manifeste aucune trace de cristallisation. Ajoute-t-on de la potasse caustique à la solution concentrée du dihydrate, la base se sépare du liquide en gouttes huileuses qui se dissolvent toutefois très-facilement dans l'eau. La base libre, comme les composés correspondants de monophosphonium et même de monammonium, ne peut guère s'obtenir dans un état propre à l'analyse; cependant par sa formation et sa conversion en une série de sels bien définis correspondant au dibromure, elle est caractérisée comme oxyde dérivé du type

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

comme le dihydrate d'éthylène-hexéthyl-diphosphonium :

$$C^{14}H^{36}P^2O^2 = \left.\begin{matrix} [(C^2H^4)''(C^2H^5)^6P^2]'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Quelque compliquée que soit la construction de ce corps, il est néanmoins d'une stabilité remarquable. La solution peut être soumise à l'ébullition et même être concentrée fortement sur le bain-marie, sans qu'il y ait la moindre décomposition. Maintenue pendant quelque temps sans pression à une température de 150°, elle n'éprouve aucun changement. Ce n'est que par l'évaporation à sec que l'hydrate commence à se décomposer. Les changements subis par cette substance sous l'influence de la chaleur ne manquent pas d'intérêt. Ils sont assez compliqués, et je me

---

(1) *Philosophical Transactions*, 1851, partie II, p. 357.

propose par conséquent de leur réserver un paragraphe spécial.

Dans ses réactions avec les sels métalliques, l'hydrate de diphosphonium ressemble aux alcalis fixes, comme on peut le voir par le tableau suivant :

Conduite de l'hydrate de diphosphonium avec les réactifs.

Sels de barium..... Sels de strontium... Sels de calcium.... Sels de magnésium.	Précipités blancs des hydrates.
Sels d'aluminium...	Précipité blanc d'hydrate, soluble dans un excès du réactif.
Sels de chrome.....	Précipité vert de l'hydrate de chrome soluble dans un excès du réactif, et précipité de nouveau par l'ébullition.
Sels de nickel......	Précipité vert-pomme d'hydrate.
Sels de fer........	*Ferrosum.* Précipité verdâtre d'hydrate ferreux. *Ferricum.* Précipité brun-rougeâtre d'hydrate ferrique.
Sels de zinc.......	Précipité blanc gélatineux d'hydrate, insoluble dans un excès du réactif.
Sels de plomb.. ..	Précipité blanc amorphe d'hydrate plombique, soluble dans un excès.
Sels d'argent......	Précipité brun-noirâtre d'oxyde d'argent.
Sels de mercure....	*Mercurosum.* Précipité noir d'oxyde mercureux. *Mercuricum.* Précipité jaune d'oxyde mercurique.
Sels de cuivre.....	Précipité bleu pâle de l'hydrate, insoluble dans un excès du réactif; en présence du sucre, le précipité se dissout dans un excès, formant une solution bleu-azuré, qui dépose par l'ébullition un précipité rouge d'oxyde cuivreux, si l'on a employé de la glucose.

Sels de cadmium... Sels de bismuth....		Précipités blancs des hydrates.
Sels d'étain.......	*Stannicum.* Chlorure stanneux contenant de l'acide chlorhydrique libre................	Précipité blanc aciculaire d'un composé double.
	Stannosum. Chlorure stannique.	Précipité blanc gélatineux extrêmement soluble dans un excès.
Sels d'antimoine ..	Trichlorure.	Précipité blanc aciculaire d'un composé double.
Sels d'or.........	Trichlorure.	Précipité jaune d'or cristallin d'un composé double.
Sels de platine.....	Dichlorure..	Précipité jaune pâle, légèrement cristallin, d'un composé double.

Ce sont, à peu d'exceptions près, les réactions d'une solution de potasse. Il est à peine nécessaire d'ajouter que l'hydrate de diphosphonium déplace, même à la température ordinaire, l'ammoniaque, la phénylamine, la triéthylphosphine, et un nombre considérable d'autres amines et phosphines, de leurs combinaisons salines.

La base libre se comporte exactement comme la potasse caustique à la fois avec l'iode et le soufre. Elle dissout des cristaux d'*iode* avec facilité; la solution incolore est neutre, et fournit à l'évaporation une masse d'apparence sirupeuse, à moitié cristalline, qu'il est facile de reconnaître pour un mélange du di-iodure avec le di-iodate. Traités par l'alcool, les cristaux de l'iodure, plus difficilement solubles, se séparent de l'iodate gommeux. L'acide chlorhydrique concentré, ajouté au liquide obtenu, en dissolvant l'iode dans la base libre, donne lieu à la séparation d'une substance noire (iode ou periodure). Cependant, quelques secondes après, le liquide se décolore et se solidifie en une masse de beaux

cristaux jaune-citron. Les sels de diphosphonium produisent donc des phénomènes exactement analogues à ceux observés par M. Weltzien dans le cas des composés de tétraméthyl et de tétréthylammonium. J'espère trouver une occasion de revenir à un examen plus minutieux du composé jaune, qui, recristallisé dans l'alcool bouillant, peut s'obtenir en magnifiques aiguilles, et qu'on reconnaîtra probablement comme un composé du di-iodure avec le chlorure d'iode. Pour le moment, je me borne à remarquer que des composés analogues sont formés par toutes les bases du type ammonique et diammonique que j'ai examinées, pourvu qu'ils appartiennent à la classe des corps à substitution achevée. Nombre de sels monophosphoniques et monarsoniques, et en dernier lieu de composés phosphammoniques et phospharsoniques, soumis au même procédé, ont fourni des résultats parfaitement analogues. L'acide chlorhydrique produit quelquefois des précipités cristallins dans les solutions concentrées des iodates même des bases contenant de l'hydrogène non remplacé. Ces précipités disparaissent toutefois si on ajoute de l'eau ou si on chauffe doucement; et ils diffèrent essentiellement des composés précédemment mentionnés. Le *soufre* se dissout, quoique difficilement, dans une solution concentrée du dihydrate, en un liquide jaune qui précipite le sulfure noir des solutions de plomb, et qui est décomposé, par les acides, avec séparation de soufre et dégagement d'hydrogène sulfuré. Le *phosphore* n'est pas attaqué par la solution de l'hydrate; il ne se dégage pas une trace d'hydrogène phosphoré, même par une ébullition prolongée.

Disulfhydrate. — La solution de la base saturée par l'acide sulfhydrique, exposée pour quelque temps dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, se dessèche en une masse gommeuse, qui n'est pas plus portée à cristalliser que le dihydrate même. Evaporé au bain-marie en contact avec l'air, le disulfhydrate se décompose par l'oxydation du

soufre laissant finalement une cristallisation imparfaite du sulfate diphosphonique.

Dichlorure. — Ce sel s'obtient facilement en traitant le dibromure ou le di-iodure par le chlorure d'argent, aussi bien qu'en saturant la base libre par l'acide chlorhydrique; il est excessivement soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La solution concentrée se solidifie, au-dessus de l'acide sulfurique, en une masse de larges lames cristallines d'un éclat nacré, fortement déliquescentes, qui peut être exposée sans la moindre altération à une très-haute température (290° à 300°). Le sel est précipité de sa solution aqueuse par la potasse, sans avoir éprouvé la moindre altération. Pour l'analyse, il a été desséché au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide.

0gr,4325 de dichlorure ont donné 0,3670 de chlorure d'argent.

Le chlorure contient par conséquent

$$C^{14}H^{34}P^2Cl^2 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P\end{matrix}\right]'' Cl^2.$$

	Théorie.		Expérience.
1 équiv de diphosphonium.	264	78,81	»
2 équiv. de chlore.	71	21,19	20,99
1 équiv. de dichlorure.....	335	100,00	

Le dichlorure forme avec les chlorures métalliques de nombreux composés doubles bien cristallisés, dont quelques-uns seront décrits plus tard d'une manière plus détaillée.

Le dichlorure du diphosphonium éthylénique est aussi produit par l'action du chlorure d'éthyle monochloré, préparé selon les indications de M. Regnault, en traitant par le chlore le chlorure éthylique. Le composé chloré n'agit que lentement à 100° centigrades sur la triéthylphosphine.

En faisant digérer le mélange pendant vingt-quatre heures à 120°, une portion considérable se solidifie en une masse blanche, fibreuse, cristalline, qui a été reconnue consister exclusivement en dichlorure de diphosphonium. Ce dernier corps a été identifié par la transformation en sel de platine caractéristique, et ensuite en iodure, qui ont été tous deux analysés. On en trouvera les détails dans la description du di-iodure et du sel platinique de diphosphonium.

Di-iodure. — Ce sel est peut-être le plus caractéristique des composés diphosphoniques. Cristallisant avec une facilité surprenante, il est aisément soluble dans l'eau chaude, mais peu soluble dans l'eau froide, moins soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther; il possède toutes les propriétés qui peuvent faciliter la préparation d'une substance pure et définie. Il a donc servi presque toujours de point de départ dans la préparation des composés diphosphoniques.

J'ai déjà fait remarquer que, dans la préparation du bromure monatomique, la formation du dibromure peut à peine être évitée. Par conséquent, les eaux mères restant après de nombreuses préparations de bromure monatomique ont été unies et traitées par l'oxyde d'argent; on a obtenu un liquide caustique contenant l'hydrate de diphosphonium, souillé par l'hydrate du monophosphonium oxéthylique qui provenait de la décomposition du composé brométhylique. Ces hydrates ont été transformés, par l'acide iodhydrique, en iodures correspondants, dont la séparation n'a présenté aucune difficulté, puisque l'iodure du monophosphonium oxéthylique est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le di-iodure faiblement soluble a été facilement obtenu à l'état de pureté parfaite, au moyen de plusieurs cristallisations. Les cristaux sont anhydres. De l'humidité hygroscopique qui peut y adhérer s'enlève convenablement en séchant ce sel au-dessus de l'acide sulfu-

rique, puisqu'il commence à brunir légèrement à 100°.

I. $0^{gr},5690$ d'iodure ont donné $0,6742$ d'acide carbonique et $0,3403$ d'eau.

II. $0^{gr},2270$ d'iodure ont donné $0,2055$ d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},3245$ d'iodure ont donné $0,2935$ d'iodure d'argent.

Le sel qui a servi à l'analyse III a été préparé au moyen du dibromure obtenu en soumettant à l'action de la triéthylphosphine le bromure pur du triéthylphosphonium brométhylique.

IV. $0^{gr},3970$ d'iodure ont donné $0,3607$ d'iodure d'argent.

Le sel employé pour cette détermination a été préparé en soumettant la triéthylphosphine à l'action du *bromure d'éthyle monobromé* (voir le paragraphe sur le dibromure de diphosphonium éthylénique), et en transformant le dibromure formé en chlorure correspondant, en sel platinique, et en dernier lieu en iodure.

V. $0^{gr},4090$ d'iodure ont donné $0,3700$ d'iodure d'argent.

L'échantillon employé pour l'analyse avait été préparé en traitant la triéthylphosphine par le *chlorure d'éthyle monochloré*, en précipitant le produit de la réaction en forme de sel platinique, et en transformant ce dernier en iodure.

La formule

$$C^{14}H^{34}P^2I^2 = \left[(C^2H^4)'' \left\{ \begin{matrix} (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \end{matrix} \right. \right]'' I^2,$$

exige :

	Théorie.		Expériences.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C^{14}...	168	32,43	32,31	»	»	»	»
H^{34}...	34	6,57	6,64	»	»	»	»
P^2...	62	11,97	»	»	»	»	»
I^2...	254	49,03	»	48,92	48,88	49,10	48,88
	518	100,00					

Le di-iodure cristallise de l'eau bouillante en belles aiguilles qui atteignent souvent des dimensions considérables. M. Quintino Sella m'a communiqué, au sujet de ces cristaux, les résultats suivants :

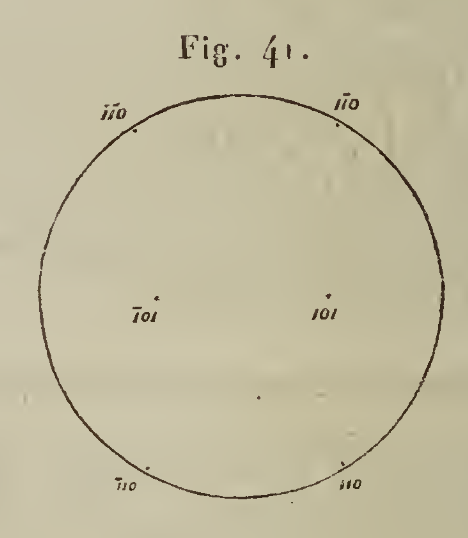
« Système trimétrique :

$$001,\ 101 = 45^\circ\ 9'$$
$$100,\ 110 = 60^\circ 18'$$

Formes observées :


110, 101 (*fig.* 41).

Fig. 41.



Angles.	Calculés.	Observés.
	° ′	° ′
110, $\bar{1}10$ =	59,24	59,22
101, $\bar{1}01$ =	90,18	90,16
110, 101 =	69,26	69,21

» Selon Naumann :

$$a:b:c = 1,0052:1:0,5704.$$

Formes observées :

$$\infty P,\ \breve{P}\infty.$$

» Selon Weiss :

$$a:b:c = 1:0,5704:1,0052.$$

Formes observées :

$$a:b:\infty c; \quad a:\infty b:c.$$

» Selon Lévy :

$$MM = 120^\circ 36'; \quad b:h = 1:0,8732.$$

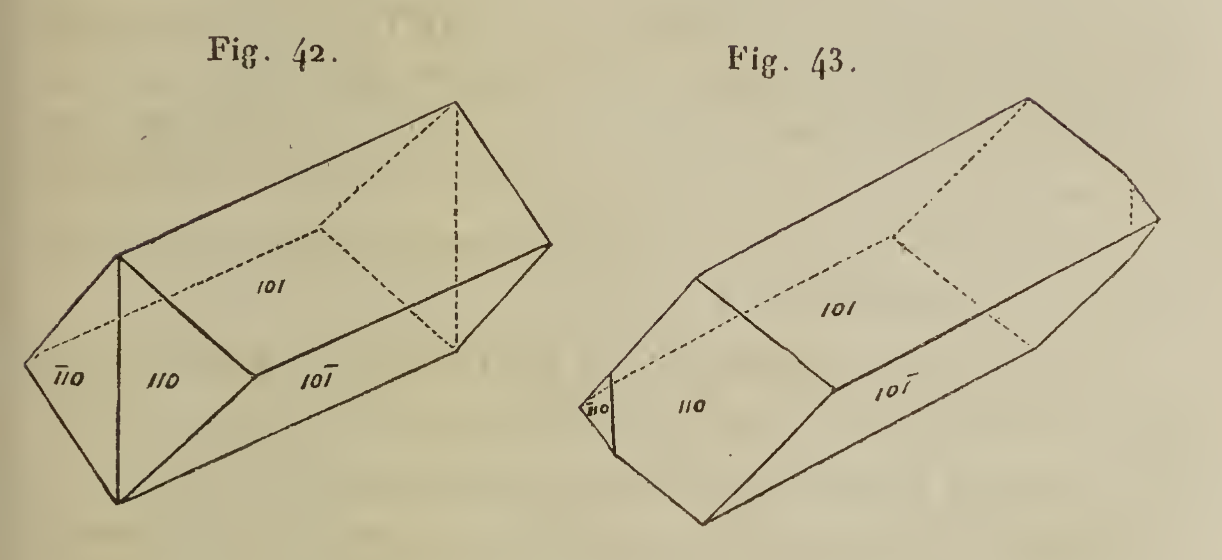
Formes observées :

M, e'.

Combinaisons observées :

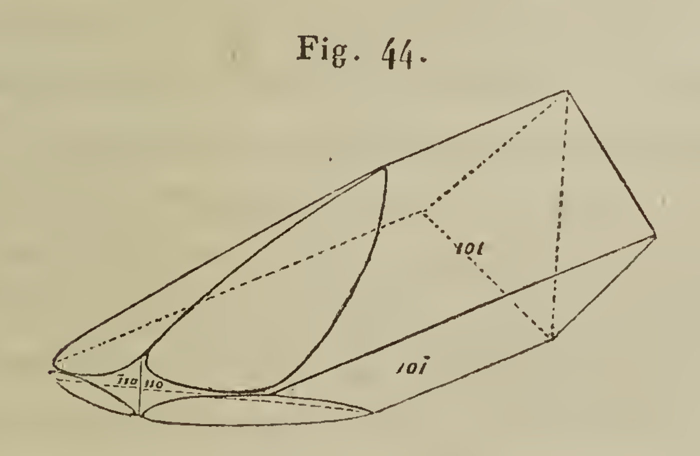
110, 101 (*fig.* 42, 43).

Fig. 42. Fig. 43.



» 110, 101 avec d'autres faces, trop arrondies pour pouvoir être déterminées correctement (*fig.* 44).

Fig. 44.



» Clivages 110 et 101 distincts et faciles à obtenir.

» Les cristaux sont de longues aiguilles; les faces $\bar{1}10$ ne sont souvent que peu développées (*fig.* 43); les cristaux ont alors un aspect monoclinique; mais, en mesurant les angles 110, 101 et $\bar{1}10$, $\bar{1}01$, on obtient presque le même résultat; et de plus, en examinant les cristaux au microscope polarisant, on trouve que la ligne [010] est à peu près un des axes d'élasticité.

» L'angle 101, $\bar{1}01$ est si près de 90°, qu'on pourrait regarder ces cristaux comme des hémiédries dimétriques. Cependant je ne suis pas de cet avis, car je n'ai observé que les deux clivages, 110, $\bar{1}10$, au lieu des quatre qui correspondent au système dimétrique; de plus, l'angle 101, $\bar{1}01$ a *toujours* été trouvé un peu plus grand que 90°.

» Les aiguilles petites sont transparentes; celles qui sont un peu plus grosses sont assez laiteuses et vides à l'intérieur.

» L'éclat des faces 101 est légèrement nacré; celui des faces 110 est vitreux. »

Le di-iodure, comme on l'a déjà observé, est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. 100 parties d'eau bouillante dissolvent 4,853 parties de sel, dont il n'y a que 3,08 parties qui restent en solution à 12°. Un caractère remarquable du sel est son insolubilité dans une solution de potasse d'une concentration moyenne; la solution diluée, mélangée avec la potasse, produit un précipité cristallin; la même propriété se montre, comme on sait, dans les iodures de tétréthylammonium et des autres métaux ammoniques et phosphoniques. La solution du di-iodure, comme celle des composés diphosphoniques en général, est parfaitement neutre; récemment préparée, elle est incolore; exposée à la lumière, elle prend une teinte jaune, et finit par brunir; elle dépose en même temps un composé rougeâtre, sans doute analogue aux periodures, que j'ai vus se former, dans des circonstances semblables, des iodures de tétraméthyl et de tétréthylammonium, et qui

ont été étudiés depuis avec tant de succès par M. Weltzien. Ce composé rouge est immédiatement précipité, si on ajoute une solution d'iode à la solution incolore. Le di-iodure, comme la plupart des composés diphosphoniques, est remarquable par sa stabilité. Il fond à 231° sans la plus légère décomposition, et se solidifie, avec une structure cristalline, à quelques degrés au-dessous. Chauffé à feu nu, il se décompose, donnant lieu à une substance rouge-brun, que je n'ai pas examinée. Si l'on distille le di-iodure avec un excès de baryte caustique dans une atmosphère d'hydrogène, il passe de la triéthylphosphine, aucun produit gazeux n'étant formé dans cette réaction. Outre l'iodure de barium qui reste en arrière et la triéthylphosphine qui distille, il y a probablement formation d'oxyde d'éthylène.

$$\left[(C^2H^4)'' \left\{ \begin{matrix} (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \end{matrix} \right. \right]'' I^2 + Ba^2O$$
$$= 2\,BaI + 2[(C^2H^5)^3P] + (C^2H^4)''O.$$

Je dois dire toutefois que je n'ai pas réussi à démontrer expérimentalement la production de l'oxyde éthylénique.

J'ai essayé en vain de décomposer la solution du di-iodure par l'amalgame de sodium; le sel, qui est aussi très-peu soluble dans une solution de soude, s'est séparé immédiatement, et il ne s'est présenté aucun phénomène indiquant la formation d'un amalgame d'ammonium. Il est digne de remarque qu'aucun amalgame d'ammonium substitué n'a encore été produit.

Le di-iodure forme, avec la plupart des sels métalliques, des composés cristallins doubles, parmi lesquels j'ai examiné plus particulièrement le sel de zinc dont on trouvera plus loin l'analyse.

Difluorure. — La solution de l'hydrate, neutralisée par l'acide fluorhydrique, se dessèche au-dessus de l'acide sul-

furique, en un sirop incolore transparent, qui ne cristallise pas, même après avoir été longtemps exposé à l'air ou dans le vide. Le composé fluorhydrique, comme les autres sels diphosphoniques, est soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther.

Silico-fluorure. — La solution, neutralisée par l'acide silico-fluorhydrique, n'a pas donné non plus des cristaux par l'évaporation.

Dicyanure. — La solution de l'hydrate, mélangée avec un excès d'acide cyanhydrique, retient sa réaction alcaline; évaporée au bain-marie, elle abandonne toute trace d'acide cyanhydrique. Fait-on digérer une solution du di-iodure avec un excès de cyanure d'argent, il se dissout un composé double, cristallisé en belles aiguilles qui, à l'évaporation, se décomposent également en dégageant de l'acide cyanhydrique, et en abandonnant du cyanure d'argent.

Disulfocyanate. — Quand on fait bouillir une solution du di-iodure avec un excès de sulfocyanate d'argent récemment précipité, on obtient une solution de disulfocyanate, parfaitement libre d'argent, et se solidifiant, à l'évaporation au bain-marie, en une masse cristalline. Le sel se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool et en est précipité par l'éther. La solution aqueuse est aussi précipitée par la potasse, les gouttes huileuses qui s'en séparent se solidifient graduellement en rosettes cristallines.

Dinitrate. — Ce sel, préparé en saturant la base par l'acide nitrique, forme des cristaux laminaires, permanents à l'air, excessivement solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, et précipités de la solution alcoolique, par l'éther, en une huile qui peu à peu se solidifie. La solution donne, avec le chlorure de mercure, un précipité qui cristallise en aiguilles.

Diperchlorate. — Ce sel est peut-être le plus beau des composés diphosphoniques. En mélangeant des solutions modérément concentrées d'hydrate et d'acide perchlorique

on voit bientôt le liquide traversé par des fines aiguilles cristallines, qui ont souvent un pouce de long. Elles peuvent être recristallisées de l'eau bouillante et séchées à 100° sans décomposition. A une plus haute température, elles se décomposent avec une légère détonation.

Dans l'analyse du perchlorate, le diphosphonium a été pesé sous la forme du sel platinique presque insoluble.

0gr,3130 de diperchlorate, évaporé à sec avec un excès de dichlorure de platine, ont donné, après avoir été traités par l'alcool, 0gr,4535 de sel platinique de diphosphonium.

$$C^{14}H^{34}P^2Cl^2O^8 = \left[(C^2H^4)'' \left\{ \begin{matrix} (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \end{matrix} \right. \right]'' Cl^2O^8.$$

	Théorie.		Expérience.
1 équivalent de phosphonium...	264	57,02	56,71
2 équivalents de chlore........	71	15,33	»
8 équivalents d'oxygène.......	128	27,65	»
1 équivalent de diperchlorate...	463	100,00	

Di-iodate. — La base, neutralisée par l'acide iodique et évaporée au-dessus de l'acide sulfurique, donne un sirop très-déliquescent, qui ne cristallise que graduellement. La potasse sépare l'hydrate de la solution concentrée, en gouttes huileuses, tandis que de l'iodate de potassium, faiblement soluble, se précipite à l'état cristallin. La solution, mélangée avec l'acide chlorhydrique, fournit le composé cristallin jaune-citron déjà mentionné.

Carbonate. — La solution de l'hydrate reste alcaline, même après la saturation par l'acide carbonique; à l'évaporation, elle abandonne une masse à structure légèrement cristalline.

Sulfate. — Sel radio-cristallin, très-déliquescent. Des essais répétés pour produire les aluns diphosphoniques en mélangeant la solution de ces sels avec les sulfates d'aluminium et de chrome sont restés sans résultat.

Chromate. — La solution de la base libre, neutralisée par l'acide chromique pur, dépose, dans une atmosphère séchée par l'acide sulfurique, des aiguilles très-solubles disposées en groupes étoilés. Avec un excès de l'acide chromique, on n'obtient qu'un sirop non cristallisable.

Oxalate. — Les solutions acide et neutre de la base dans l'acide oxalique se dessèchent toutes en une masse légèrement cristalline.

Phosphate. — Le di-iodure, soumis à l'ébullition avec un excès de phosphate d'argent, donne naissance à une solution neutre du phosphate diphosphonique, qui fournit un résidu faiblement cristallin lorsqu'on évapore la solution. La cristallisation n'est pas facilitée par l'addition soit de l'acide phosphorique libre, soit de l'hydrate.

Tartrate. — Extrêmement soluble; difficile à cristalliser.

Dipicrate. — La solution aqueuse de l'acide picrique, ajoutée à une solution d'hydrate modérément concentrée, produit tout de suite un précipité jaune cristallin, qui se sépare de la solution alcaline bouillante en belles aiguilles.

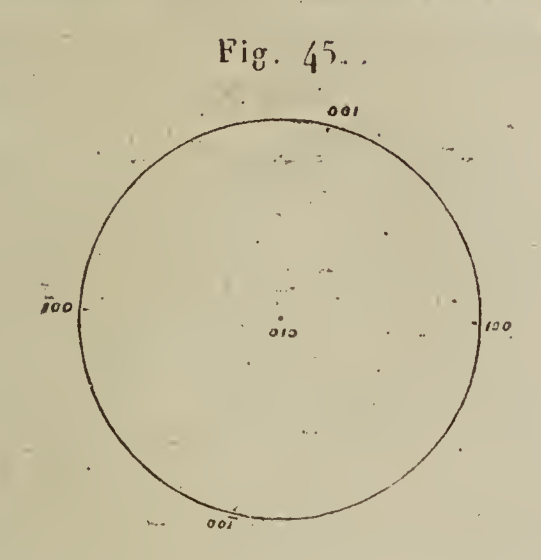
Les sels diphosphoniques forment une longue série de composés doubles, dont la plupart cristallisent parfaitement bien.

Sel de platine. — La solution du dichlorure, même excessivement diluée, produit avec le dichlorure de platine un précipité jaune pâle, qui paraît amorphe à l'observation ordinaire, mais qui, examiné sous un microscope assez fort, se résout en petits prismes. Ce sel est presque insoluble dans l'eau froide et même dans l'eau bouillante, de sorte que, comme je l'ai déjà fait observer, le diphosphonium peut être pesé sous cette forme. Le précipité se dissout, quoique difficilement, dans l'acide chlorhydrique concentré, et cristallise de la solution, par le refroidissement lent, en petits cristaux brillants, bien définis, d'une couleur rouge-orangé.

A l'examen de ces cristaux, M. Quintino Sella a obtenu les résultats suivants :

« 100, 001 = 82° 36′;
100, 010, 001 (*fig.* 45).

Fig. 45.



Formes observées :

	Angles calculés.	Observés
100, 010 =	90° 0′	90° 3′
100, 001 =	82.36	82.36
010, 001 =	90. 0	89.57

» Selon Naumann :

$$\gamma = 82°36'.$$

Formes observées :

$$\infty \bar{P} \infty, \quad \infty \breve{P} \infty, \quad o P,$$

» Selon Weiss :

$$aoc = 97° 24'.$$

Formes observées

$$a : \infty\ b : \infty\ c, \quad \infty\ a : b : \infty\ c, \quad \infty\ a : \infty\ b : c.$$

» Selon Lévy :

$$h' \mathrm{P} = 97° 24'.$$

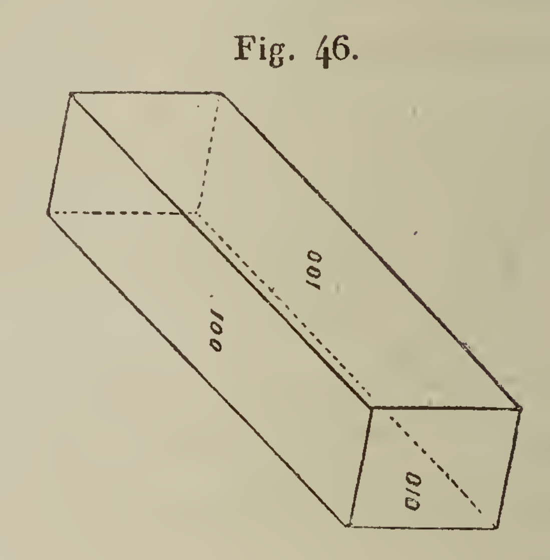
Formes observées :

h', g', P.

» Combinaisons observées :

100, 010, 001 (*fig.* 46).

Fig. 46.



» Clivages 100, 010, 001 distincts et faciles à obtenir, particulièrement 010.

» Les cristaux sont allongés selon l'axe de symétrie, et ils sont souvent vides dans une grande partie de leur longueur. Lorsqu'ils sont un peu gros, c'est-à-dire lorsqu'ils arrivent à un demi-millimètre de côté, le vide a la forme d'une pyramide en tamis, qui a sa base à la face 010 et qui se termine toujours vers le centre du cristal. La face 010 se réduit souvent en margine rectangulaire. Le sommet opposé du cristal est irrégulier, comme s'il avait adhéré par là aux parois du vase. La face 001 est en général un peu plus développée que 100.

» Les cristaux sont optiquement négatifs. Le plan des axes optiques est parallèle à la ligne de symétrie [010] ; la ligne moyenne principale est perpendiculaire à la dernière, et fait un angle d'environ 30° avec la normale à la face 001. En effet, une lame parallèle à 010 éteint la lumière polarisée dans cette direction. De plus, on observe des anneaux à travers les faces 001, dans le plan parallèle à la ligne de

symétrie 010, et assez incliné vers la normale à cette face. L'angle des axes optiques à travers les faces 001 ne paraît pas moindre que 110°.

» Couleur orangée très-belle. Éclat vitreux. »

Ce sel de platine a été le premier composé diphosphonique que j'ai examiné, circonstance qui explique le nombre d'analyses qu'on en a faites.

I. $0^{gr},6534$ de sel de platine ont donné 0,5938 d'acide carbonique et 0,2995 d'eau.

II. $0^{gr},7179$ de sel de platine ont donné 0,6545 d'acide carbonique et 0,3135 d'eau.

III. $0^{gr},3568$ de sel de platine ont donné 0,3289 d'acide carbonique et 0,1585 d'eau.

IV. $0^{gr},3250$ de sel de platine ont donné 0,3009 d'acide carbonique et 0,1480 d'eau.

V. $0^{gr},5809$ de sel de platine ont donné 0,5228 d'acide carbonique et 0,2670 d'eau.

Ce sel a été préparé au moyen du composé diphosphonique obtenu par l'action du bromure d'éthyle bromé sur la triéthylphosphine.

VI. $0^{gr},7200$ de sel de platine, calcinés avec le carbonate de sodium, ont donné 0,2120 de platine et 0,9120 de chlorure d'argent.

VII. $0^{gr},4075$ de sel de platine ont donné 0,1205 de platine et 0,5235 de chlorure d'argent.

VIII. $0^{gr},3470$ de sel de platine ont donné 0,1030 de platine et $0^{gr},4428$ de chlorure d'argent.

IX. $0^{gr},4615$ de sel de platine ont donné 0,1355 de platine.

X. $0^{gr},4105$ de sel de platine ont donné 0,1210 de platine.

Ce sel a été obtenu par l'action du chlorure d'éthyle chloré sur la triéthylphosphine. L'eau mère formée par l'analyse de l'iodure (V) a servi à sa préparation.

XI. $0^{gr},6158$ de sel de platine ont donné $0^{gr},7778$ de chlorure d'argent.

Ces nombres fixent la formule

$$C^{14}H^{34}P^2Pt^2Cl^6 = \left[(C^2H^4)'' \left\{ \begin{matrix} (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \end{matrix} \right. \right]'' Cl^2,\ 2PtCl^2,$$

dont je place les valeurs théoriques en regard des chiffres résultant des expériences :

	Théorie.	
C^{14}......	168	24,91
H^{34}......	34	5,05
P^2.......	62	9,19
Pt^2......	197,4	29,27
Cl^6......	213	31,58
	674,4	100,00

	Expériences.				
	I.	II.	III.	IV.	V
Carbone...	24,78	24,86	25,14	25,25	24,54
Hydrogène.	5,09	4,85	4,94	5,06	5,10
Platine....	»	»	»	»	»
Chlore.....	»	»	»	»	»

	Expériences.					
	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Carbone...	»	»	»	»	»	»
Hydrogène.	»	»	»	»	»	»
Platine.....	29,44	29,57	29,68	29,36	29,11	»
Chlore.....	31,33	31,78	31,57	»	»	31,24

Sel de palladium. — Une solution diluée du dichlorure n'est pas précipitée par le chlorure de palladium. Lorsque le mélange est concentré et lentement refroidi, il se forme

des prismes jaune-rougeâtre; à l'évaporation rapide, il se dépose une poudre cristalline rouge-brique. L'alcool ajouté à la solution aqueuse des deux sels sépare le sel double sous la forme d'un magma cristallin, couleur chocolat, composé de petites aiguilles entrelacées. Je n'ai pas analysé cette combinaison.

Sel d'or. — Magnifiques aiguilles jaunes d'or, difficilement solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante, et contenant

$$C^{14}H^{34}P^2Au^2Cl^8 = \left[(C^2H^4)'' \left\{ \begin{matrix} (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \end{matrix} \right. \right]'' Cl^2,\ 2AuCl^3,$$

comme on le voit par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},6200$ de sel d'or ont donné 0,4159 d'acide carbonique et 0,2032 d'eau.

II. $0^{gr},3540$ de sol d'or ont donné 0,1490 d'or.

	Théorie.		Expériences. I	II.
C^{14}........	168	17,83	18,29	»
H^{34}........	34	3,61	3,64	»
P^2........	62	6,58	»	»
Au^2.......	394	41,83	»	42,09
Cl^8........	284	30,15	»	»
	942	100,00		

Sel de mercure. — Fines aiguilles ou lames cristallines, faiblement solubles dans l'eau et dans l'alcool, obtenues en ajoutant du dichlorure diphosphonique au chlorure mercurique.

I. $0^{gr},2660$ de sel de mercure ont donné 0,2390 de sel de platine diphosphonique et 0,1255 de sulfure de mercure.

II. $0^{gr},5650$ de sel de mercure ont donné 0,2670 de sulfure de mercure et 0,5514 de chlorure d'argent.

Ces analyses conduisent à la formule

$$C^{14}H^{34}P^{2}Hg^{3}Cl^{5} = \left[(C^{2}H^{4})'' \left\{ \begin{matrix}(C^{2}H^{5})^{3}P\\ (C^{2}H^{5})^{3}P\end{matrix}\right.\right]'' Cl^{2},\ 3\,AgCl,$$

comme on le voit par la comparaison suivante :

	Théorie.		Expériences. I.	Expériences. II.
1 équiv. de diphosphonium.	264,0	35,60	35,18	»
3 équiv. de mercure.......	300,0	40,46	40,64	40,73
5 équiv. de chlore........	177,5	23,94	»	24,14
1 équiv. de sel de mercure..	741,5	100,00		

Sel d'étain. — Ce sel, qui se prépare comme le sel de mercure, cristallise de l'eau en larges prismes bien formés. D'après quelques déterminations qui n'ont donné toutefois que des résultats approximatifs, le sel d'étain paraît avoir la composition

$$\left[(C^{2}H^{4})'' \left\{ \begin{matrix}(C^{2}H^{5})^{3}P\\ (C^{2}H^{5})^{3}P\end{matrix}\right.\right]'' Cl^{2},\ 4\,SnCl.$$

Di-iodure et iodure de zinc. — En mélangeant les deux solutions, on obtient un précipité cristallin qui, recristallisé de l'eau bouillante, se dépose en longues aiguilles. Le sel, qui a une tendance à jaunir, contient

$$C^{14}H^{34}P^{2}Zn^{2}I^{4} = \left[(C^{2}H^{4})'' \left\{ \begin{matrix}(C^{2}H^{5})^{3}P\\ (C^{2}H^{4})^{3}P\end{matrix}\right.\right]'' I^{2},\ 2\,ZnI.$$

0gr,5735 du sel de zinc ont donné 0,6401 d'iodure d'argent.

La formule ci-dessus exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
1 équiv. de diphosphonium.	264	31,54	»
2 équiv. de zinc..........	65	7,77	»
4 équiv. d'iode...........	508	60,69	60,31
1 équiv. de sel de zinc.....	837	100,00	

Dibromure et bromure d'argent. — J'ai mentionné ce sel en décrivant la préparation de l'hydrate au moyen du dibromure. Ajoute-t-on, en petites proportions, de l'oxyde d'argent ne contenant pas trop d'eau, à une solution bouillante concentrée de dibromure dans l'alcool jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus, la solution filtrée dépose, en refroidissant, de blancs cristaux renfermant

$$C^{14}H^{34}P^{2}AgBr^{3} = \left[(C^{2}H^{4})'' \left\{ \begin{matrix} (C^{2}H^{5})^{3}P \\ (C^{2}H^{5})^{3}P \end{matrix} \right. \right]'' Br^{2},\ AgBr.$$

L'analyse a donné les nombres suivants :

I. 0^{gr},4465 de sel double, calcinés avec du carbonate de sodium, ont fourni, après la séparation du bromure de sodium, un résidu d'argent métallique qui, traité par les acides nitrique et chlorhydrique, a donné 0,1042 de chlorure d'argent.

II. 0^{gr},6442 de sel double, soumis à l'ébullition, ont donné un résidu de 0,2710 de bromure d'argent; le liquide filtré a fourni par le nitrate d'argent une quantité additionnelle de 0,3220 de bromure d'argent; la quantité totale du bromure d'argent obtenu étant par conséquent 0,5930.

III. 0^{gr},7065 de sel double ont donné, par le traitement avec le nitrate d'argent, 0,6538 de bromure d'argent.

	Théorie.		Expériences.		
			I.	II.	III.
C^{14}...	168	27,45	»	»	»
H^{34}...	34	5,56	»	»	»
P^{2}...	62	10,13	»	»	»
Ag...	108	17,65	17,56	»	»
Br^{3}...	240	39,21	»	39,17	39,37
	612	100,00			

Le sel cristallise avec peine de l'alcool bouillant. L'eau

le décompose à l'instant; il se sépare du bromure d'argent, le bromure du diphosphonium passant dans la solution.

En traçant le caractère général de l'action du dibromure d'éthylène sur la triéthylphosphine, j'ai fait remarquer qu'outre les bromures monatomiques et diatomiques qui sont les produits principaux de la réaction, il peut se former des composés secondaires, mais toujours en quantités comparativement petites. Les eaux mères contiennent généralement de l'oxyde de triéthylphosphine formé par l'action de l'atmosphère; elles renferment, de plus, du bromure de triéthylphosphonium, si le dibromure n'avait pas été soigneusement privé d'acide bromhydrique. Toutefois le bromure de triéthylphosphonium provient, sous certaines conditions, de la scission du dibromure d'éthylène en acide bromhydrique et en bromure de vinyle, ce dernier corps donnant naissance dans ce cas au bromure de vinyltriéthylphosphonium. J'eus l'occasion d'établir ce fait expérimentalement, en préparant une quantité considérable du dibromure diphosphonique. La base phosphorée ayant été employée en excès dans cette opération, pas une trace du monophosphonium brométhylique n'avait été formée, ce qui fut vérifié avec soin par une expérience spéciale. Les bromures furent transformés en chlorures, et ces derniers précipités par le dichlorure de platine; l'eau mère séparée par filtration de l'abondant précipité du sel diphosphonique fut considérablement évaporée, jusqu'à ce qu'il se déposât, par le refroidissement, des octaèdres bien formés qui furent soumis à une nouvelle cristallisation.

$0^{gr},4835$ de sel de platine, traités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné $0,1365 = 28,23$ pour 100 de platine.

La formule du composé

$$[(C^2H^3)(C^3H^5)^3P]Cl,\ PtCl^2$$

exige 28,19. La formation du composé vinylique dans ces circonstances s'explique facilement :

$$C^2H^4Br^2 + 2[(C^2H^5)^3P]$$
$$= [(C^2H^5)(C^2H^5)^3P]Br + [(C^2H^5)^3HP]Br.$$

La quantité de composé vinylique produit n'est que très-petite en proportion de celle des autres sels qui se sont formés dans l'action réciproque entre la triéthylphosphine et le dibromure d'éthylène.

Action de la chaleur sur l'hydrate du diphosphonium.

L'hydrate, soumis à l'action de la chaleur, subit une série de changements remarquables que j'ai étudiés avec un vif intérêt. La décomposition commence à 160°; en élevant graduellement la température à 250°, la masse de l'hydrate distille sous forme de produits liquides et gazeux. Le produit liquide consiste en triéthylphosphine et en son oxyde; le gaz contient une proportion considérable d'éthylène, qui se caractérise promptement par la manière dont il se comporte avec le brome. Cette transformation peut se représenter par l'équation suivante :

$$\left.\begin{array}{r}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^6P^2]''\\ H^2\end{array}\right\}O^2$$
$$= (C^2H^5)^3P + (C^2H^5)^3PO + C^2H^4 + H^2O.$$

Néanmoins les changements successifs parcourus par l'hydrate avant sa décomposition montrent sans équivoque que cette équation ne peut représenter qu'une seule phase, même de la transformation finale du composé diphosphonique. L'étude des changements intermédiaires présente

d'assez grandes difficultés, et j'avoue tout de suite que je n'ai pas réussi à résoudre le problème à mon entière satisfaction.

Les expériences exécutées dans le but de débrouiller les complications de ces réactions seront peut-être mieux comprises, si je commence par exposer les idées qu'en dernier lieu je me suis fait de ces métamorphoses, et si je donne ensuite les résultats analytiques sur lesquels reposent mes notions théoriques.

Sous l'influence de la chaleur, l'hydrate de diphosphonium subit deux transformations principales accomplies l'une à côté de l'autre. Une portion de ce composé donne lieu à la formation de l'oxyde de triéthylphosphine et de l'hydrate de tétréthylphosphonium :

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^6P^2]'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2 = (C^2H^5)^3PO + \left.\begin{matrix}[(C^2H^5)^4P] \\ H\end{matrix}\right\} O,$$

ce dernier se scindant finalement en oxyde de triéthylphosphine et en hydrure d'éthyle,

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^5)^4P] \\ H\end{matrix}\right\} O = (C^2H^5)^3PO + (C^2H^5)H;$$

une deuxième portion se résout en triéthylphosphine et en hydrate d'oxéthyl-triéthylphosphonium,

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^6P^2]'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$$
$$= (C^2H^5)^3 + \left.\begin{matrix}[(C^2H^5O)(C^2H^5)^3P] \\ H\end{matrix}\right\} O.$$

Ce dernier peut subir, à une haute température, une nouvelle transformation en se séparant, au moins en partie, en eau et en hydrate de vinyl-triéthylphosphonium,

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^5O)(C^2H^5)^3P] \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}[(C^2H^3)(C^2H^5)^3P] \\ H\end{matrix}\right\} O,$$

le composé vinylique donnant, dans la dernière période de la réaction, de l'oxyde de triéthylphosphine et de l'éthylène

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^3)(C^2H^5)^3P] \\ H\end{matrix}\right\} O = (C^2H^5)^3PO + C^2H^4.$$

La séparation de la triétylphosphine et de son oxyde par l'action de la chaleur sur l'hydrate de diphosphonium n'exige aucune démonstration spéciale. Pour individualiser les autres composés, on a fait les expériences suivantes : Une quantité considérable de dihydrate a été évaporée dans une cornue remplie d'une atmosphère d'hydrogène. Dès que la base phosphorée a commencé à distiller franchement à environ 190° centigrades, l'opération a été interrompue, et le résidu alcalin saturé par l'acide chlorhydrique, puis précipité par le dichlorure de platine. On a obtenu un sel jaune sale, amorphe, insoluble dans l'eau froide; l'eau mère a fourni à l'évaporation une masse d'octaèdres d'un rouge orangé foncé, qui ont été transformés en iodure correspondant. Le sel ainsi obtenu a été reconnu comme un mélange de deux composés de différente solubilité. Le moins soluble a été obtenu en beaux cristaux, possédant tous les caractères de l'iodure de tétréthylphosphonium. Le sel a été identifié par l'analyse.

I. $0^{gr},7480$ d'iodure ont donné 0,6360 d'iodure d'argent.

II. $0^{gr},3215$ d'iodure, cristallisés de nouveau, ont donné 0,2760 d'iodure d'argent.

	Théorie de l'iodure de			Expériences.	
	Triéthylphosphonium oxéthylique.	Vinyl-triéthylphosphonium.	Tétréthylphosphonium.	I.	II.
Iode...	43,80	46,69	46,35	45,94	46,38

Le sel de platine correspondant à l'iodure difficilement

soluble a donné, à l'analyse, les résultats suivants :

I. $0^{gr},4727$ de sel de platine ont donné 0,4723 d'acide carbonique et 0,2470 d'eau.

II. $0^{gr},4478$ de sel de platine ont donné 0,4442 d'acide carbonique et 0,2305 d'eau.

III. $0^{gr},5430$ de sel de platine, traités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,1510 de platine.

IV. $0^{gr},4097$ de sel de platine ont donné 0,1145 de platine.

V. $0^{gr},6140$ de sel de platine ont donné 0,1728 de platine.

Je place les chiffres déduits de ces analyses en regard des valeurs théoriques exigées par les sels platiniques de vinyltriéthyl et de tétréthylphosphonium.

	Théorie.	
	Composé vinylique.	Composé tétréthylique.
Carbone.....	27,41	27,26
Hydrogène...	5,14	5,68
Platine......	28,19	28,02

	Expériences.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone....	27,25	27,05	»	»	»
Hydrogène..	5,80	5,71	»	»	»
Platine.....	»	»	27,81	27,94	28,14

Les déterminations de l'hydrogène prouvent d'une manière incontestable que le composé est le sel platinique de tétréthylphosphonium. La formation du composé tétréthylphosphonique est de plus démontrée par l'analyse du sel aurique correspondant.

I. $0^{gr},5783$ de sel d'or ont donné 0,4158 d'acide carbonique et 0,2200 d'eau.

II. $0^{gr},5795$ de sel d'or, traité par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,2352 d'or.

	Théorie.		Expériences.	
	Sel de vinyl-triéthylphosphonium.	Sel de tétréthylphosphonium.	I.	II.
Carbone.....	19,83	19,75	19,61	»
Hydrogène...	3,71	4,11	4,22	»
Or..........	40,70	40,53	»	40,59

Ici encore la détermination de l'hydrogène caractérise le composé de tétréthylphosphonium. Le résultat de l'analyse est confirmé de la manière la plus satisfaisante par l'examen cristallographique de ces sels. M. Q. Sella a comparé les cristaux de l'iodure en question avec les cristaux de l'iodure de tétréhylphosphonium obtenus par la voie ordinaire. Je donne à la fin de ce Mémoire l'examen élaboré qu'il a fait de ce beau sel, et qu'il a bien voulu me communiquer.

Les expériences que je pourrais invoquer pour démontrer que l'hydrate de tétréthylphosphonium formé par l'action de la chaleur sur l'hydrate de diphosphonium est accompagné du composé d'oxéthyl-triéthylphosphonium sont beaucoup moins concluantes. Le principal argument est l'abondant dégagement de triéthylphosphine qu'on ne saurait comprendre qu'en admettant la formation simultanée du composé oxéthylique ou vinylique. Je ne suis pas parvenu à préparer à l'état de pureté l'iodure plus soluble qui accompagne le composé de tétréthylphosphonium. Les essais que j'ai tentés pour séparer les deux composés sous forme de sels platiniques n'ont pas été plus heureux. Les deux sels de platine cristallisent en octaèdres qui diffèrent peu de solubilité. Toutefois les déterminations suivantes laissent peu de doute sur la présence du phosphonium oxéthylique parmi les produits résultant de

la décomposition de l'hydrate de diphosphonium sous l'influence de la chaleur.

I. $0^{gr},320$ de sel de platine ont donné 0,3091 d'acide carbonique et $0^{gr},1625$ d'eau.

II. $0^{gr},4675$ de sel de platine ont donné 0,4573 d'acide carbonique et 0,2352 d'eau.

III. $0^{gr},3250$ de sel de platine de la même préparation, traités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,0890 de platine.

	Théorie		Expériences.		
	Sel de tétréthyl-phosphonium.	Sel d'oxéthyl-triéthylphos-phonium.	I.	II.	III.
Carbone....	27,26	26,07	26,34	26,67	»
Hydrogène.	5,68	5,43	5,64	5,59	»
Platine	28,02	26,81	»	»	27,38

Les chiffres de ces expériences caractérisent un mélange mécanique des deux sels de platine.

L'action de la chaleur sur l'hydrate de diphosphonium engendre encore une autre transformation à laquelle j'ai fait allusion en parlant du précipité jaune pâle insoluble qui se forme par l'addition du dichlorure de platine au produit de l'action de la chaleur sur l'hydrate, neutralisé par l'acide chlorhydrique.

Le paragraphe suivant contient le peu d'informations que j'ai pu recueillir de l'étude de cette réaction.

Composés de paradiphosphonium.

Le composé basique qui donne naissance au sel de platine jaune, amorphe, plusieurs fois mentionné dans ce travail, est un produit transitoire de l'action de la chaleur sur l'hydrate de diphosphonium. Si, pendant la distillation, on a soin d'essayer de temps en temps le résidu alcalin que renferme la cornue par le dichlorure de platine, il

arrive un moment où, au lieu du précipité légèrement cristallin, parfaitement insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué qui apparaît au commencement de l'opération, on obtient un précipité généralement jaune sale, qui se dissout aussitôt par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué. Si la distillation est alors interrompue, et si le résidu, neutralisé par l'acide chlorhydrique, est mélangé avec quelques gouttes de dichlorure de platine, on voit se former un précipité sale; le liquide filtré produit, par l'addition d'une autre quantité de solution platinique, le sel amorphe jaune clair, à l'état de pureté. Ce sel ne manifeste aucune trace de structure cristalline, même lorsqu'il est examiné à l'aide d'un microscope très-fort : complétement séché, il possède des propriétés très-électriques se répandant dans toutes les directions pendant la trituration.

On obtient la même substance en soumettant l'hydrate d'oxéthyl-triéthylphosphonium à l'action de la chaleur. Si l'on interrompt l'opération en temps convenable, et si l'on ajoute du dichlorure de platine au résidu neutralisé, on observe des phénomènes identiques à ceux qui viennent d'être exposés.

Le composé qui produit le précipité jaune amorphe a été obtenu finalement dans les circonstances suivantes :

Pendant que j'étais engagé dans l'étude des composés vinyliques que j'ai fait connaître dans un des précédents paragraphes, il m'a paru probable que le bromure de triéthylphosphonium vinylique pourrait être aussi formé par l'action du bromure vinylique (C^2H^3Br) sur la triéthylphosphine :

$$(C^2H^5)^3P + C^2H^3Br = [(C^2H^3)(C^2H^5)^3P]Br.$$

En faisant l'expérience, j'eus une nouvelle occasion d'observer l'action lente de ce bromure, souvent reconnue auparavant par les expériences dans la série ammonique.

Quand on fait passer le bromure de vinyle gazeux à travers la triéthylphosphine, il n'y en a pas une trace qui soit fixée par la base phosphorée. La triéthylphosphine peut être distillée dans une atmosphère du composé bromé sans subir la moindre altération. Par conséquent, le bromure vinylique débarrassé de toute trace de dibromure d'éthylène, par la distillation répétée à une basse température, et en dernier lieu par un lavage avec de l'eau tiède, fut renfermé avec la triéthylphosphine dans un tube de verre épais. Aucun changement ne se manifesta après deux jours de digestion à 100°; et ce ne fut que le troisième jour qu'une couche mince de matière visqueuse commença à se séparer au fond du tube. La digestion fut alors continuée à une température plus élevée; le mélange ayant été exposé pendant trois jours de plus à une température oscillant entre 160° et 180°, on reconnut que la moitié du liquide à peu près s'était changée en une masse solide, tandis qu'un fluide clair flottait par-dessus. Le tube bien refroidi ayant été ouvert, il s'échappa du liquide effervescent un gaz brûlant avec une flamme à bords verdâtres, et paraissant consister, en partie du moins, en vapeurs de bromure vinylique non altéré. Dans des expériences ultérieures, il est arrivé souvent que les tubes ont éclaté en brisant les pointes, par l'expansion soudaine du gaz comprimé: ce qui rend probable la formation des gaz permanents dans la réaction. Le liquide séparé du solide a été reconnu comme un mélange de bromure vinylique non décomposé et de la base phosphorée libre; la masse solide consistait en plusieurs corps. En la dissolvant dans l'eau, on vit se séparer une petite quantité d'un sel nacré, peu soluble, magnifiquement cristallin, dont la composition n'est pas encore déterminée. Le traitement de la solution filtrée par l'oxyde d'argent donna naissance à un liquide fortement alcalin qui, neutralisé par l'acide chlorhydrique, et précipité par le dichlorure de platine, a fourni tout de

suite le sel platinique jaune amorphe facilement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

A l'analyse, ce sel de platine a donné les résultats suivants : Les analyses I et II ont été faites avec le sel obtenu par l'action du bromure du vinyle sur la triéthylphosphine. La détermination de platine III se rapporte au sel préparé avec le produit résultant de l'action de la chaleur sur l'hydrate de diphosphonium.

I. $0^{gr},5717$ de sel de platine ont donné $0^{gr},5211$ d'acide carbonique et $0^{gr},2538$ d'eau.

II. $0^{gr}7623$ de sel de platine, décomposés par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné $0^{gr},2228$ de platine.

III. $0^{gr},6531$ de sel de platine, analysés de la même manière, ont donné $0^{gr},1895$ de platine.

Les chiffres correspondant à ces analyses coïncident avec les valeurs théoriques du sel platinique d'éthylène-diphosphonium :

$$C^{14}H^{34}P^2Pt^2Cl^6 = \left[(C^2H^4)'' \left\{ \begin{matrix} (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \end{matrix} \right.\right]'' Cl^2, 2PtCl^2.$$

	Théorie.		Expériences. I.	II.	III.
C^{14}...	168	24,91	24,85	»	»
H^{34}...	34	5,05	4,93	»	»
P^2...	62	9,19	»	»	»
Pt^2...	197,4	29,27	»	29,23	29,01
Cl^6...	213	31,58	»	»	»
	674,4	100,00			

Cependant les deux substances ne sont pas identiques. Outre les différences qui existent dans leurs propriétés physiques et dans leur manière d'être avec l'acide chlorhydrique dilué, les deux sels se distinguent par d'autres caractères

bien définis. Le sel cristallin est entièrement insoluble dans l'eau même bouillante. Le sel amorphe se dissout promptement, et se dépose de nouveau par le refroidissement à l'état amorphe. En désignant cette variété moléculaire sous le nom de composé de paradiphosphonium, je veux simplement la distinguer du sel de diphosphonium ordinaire, sans émettre aucune opinion sur la nature de la différence. L'existence des composés diphosphoniques à l'état cristallin et à l'état amorphe nous rappelle la manière dont se comportent, sous l'influence de la chaleur, quelques-unes des bases organiques qui se rencontrent dans la nature. On sait bien que plusieurs de ces substances, remarquables par leur pouvoir de cristallisation, deviennent parfaitement amorphes, lorsqu'on les chauffe pour quelque temps au-dessus de leur point de fusion.

Comme on devait s'y attendre, les composés paradiphosphoniques se retransforment lentement à l'état de sels diphosphoniques ordinaires (1).

L'hydrate de paradiphosphonium, séparé du composé platinique au moyen d'un traitement successif par l'hydrogène sulfuré et l'oxyde d'argent, produit avec l'acide iodhydrique une masse gommeuse qui ne prend que graduellement la forme cristalline. Par un nombre considérable de cristallisations, on a obtenu en dernier lieu le di-iodure caractéristique avec toutes ses propriétés; transformé en dichlorure par le traitement avec le chlorure d'argent, et précipité par le dichlorure platinique, il a fourni immédiatement le précipité cristallin si souvent mentionné dans ce travail. Pour fixer par des chiffres cette transition et plus spécialement la formation des composés diphosphoniques par l'action du bromure de vinyle sur la triéthylphosphine,

---

(1) Dans plusieurs expériences, la réaction entre le bromure vinylique et la triéthylphosphine a donné lieu à la formation d'un mélange des composés diphosphoniques amorphes et cristallins.

j'ai traité successivement par l'oxyde d'argent et l'acide iodhydrique le bromure soluble obtenu à l'aide du composé vinylique. L'iodure, après de nombreuses cristallisations dans l'alcool, a donné, à l'analyse, les nombres suivants :

I. 0gr,3388 d'iodure, ayant une teinte jaunâtre, ont donné 0gr,4017 d'acide carbonique et 0gr,2077 d'eau.

II. 0gr,2470 d'iodure ont donné 0gr,2255 d'iodure d'argent.

La formule

$$C^{14}H^{34}P^2I^2 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P\end{matrix}\right]'' I^2$$

exige :

	Théorie.		Expériences. I.	II.
C^{14}.......	168	32,43	32,34	»
H^{34}.......	34	6,57	6,81	»
P^2.......	62	11,97	»	»
I^2.......	254	49,03	»	49,33
	518	100,00		

Ce résultat a été confirmé d'une manière satisfaisante par l'analyse du sel platinique cristallin correspondant.

0gr,3550 du sel ont donné 0gr,3297 d'acide carbonique et 0gr,1650 d'eau, représentant 25,33 pour 100 de carbone et 5,16 pour 100 d'hydrogène. Les chiffres théoriques sont 24,91 de carbone et 5,05 d'hydrogène.

Le passage d'un composé diphosphonique de l'état cristallin à l'état amorphe, et réciproquement, paraît assez intelligible (1). Cependant la transformation du mono-

(1) Le sel diphosphonique formé par l'action du sulfocyanate d'éthylène sur la triéthylphosphine, donne aussi, quand il est précipité par le dichlorure de platine, en premier lieu, le sel platinique amorphe.

phosphium oxéthylique en composé diphosphonique, et la production de ce dernier par l'action du bromure de vinyle sur la triéthylphosphine, réclament notre attention pour un moment.

La transformation de l'hydrate de triéthylphosphonium oxéthylique (1) en hydrate de diphosphonium se comprend facilement, si on se souvient que deux molécules du premier corps renferment les éléments d'une molécule du dernier et d'une molécule d'alcool éthylénique :

$$2\left[\left.\begin{matrix}[(C^2H^5O)(C^2H^5)^3P] \\ H\end{matrix}\right\} O\right]$$
$$= \left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^6P^2] \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2 + C^2H^6O^2.$$

Je ne puis dire si le groupe $C^2H^6O^2$ se sépare actuellement à l'état d'alcool éthylénique, ou, ce qui est plus probable, à l'état d'eau et d'oxyde éthylénique ou même d'aldéhyde. Le matériel et la patience ont commencé à me manquer lorsque je fus arrivé à ce point, et je dois réserver pour des expériences futures la décision de cette question (2).

La même remarque s'applique à l'élucidation finale de la réaction entre la triéthylphosphine et le bromure viny-

---

(1) J'ai à peine besoin de faire remarquer que la pureté du composé employé dans mes expériences avait été établie par une analyse spéciale. Préparée au moyen du bromure brométhylique imparfaitement purifié, la base oxéthylique est apte à contenir des quantités d'hydrate de diphosphonium.

(2) La convertibilité des sels du triéthylphosphonium oxéthylique en composés diatomiques m'a engagé à essayer si l'action de la triethylphosphine sur les combinaisons oxéthyliques effectuerait cette transformation :

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^5O)(C^2H^5)^3P] \\ H\end{matrix}\right\} O + (C^2H^5)^3P = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^6P^2]'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2.$$

Mais ces deux corps, même chauffés à 150°, restent sans altération ; et il n'y a pas d'action non plus quand l'oxyde est remplacé par le bromure de triéthylphosphonium oxéthylique.

lique, qui, comme je l'ai signalé, donne aussi lieu à la formation des composés diphosphoniques. Deux molécules de triéthylphosphine et deux molécules de bromure vinylique renferment les éléments d'une molécule de dibromure d'éthylène-diphosphonium et d'une molécule d'acétylène :

$$2[(C^2H^5)^3P] + 2\,C^2H^3Br = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2A^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P\end{matrix}\right]'' Br^2 + C^2H^2;$$

et l'expérience montre qu'une quantité considérable de gaz permanent est générée dans cette réaction; mais il y a d'autres produits, et il serait inutile de s'étendre plus longtemps sur l'interprétation de ces observations inachevées.

Pour conclure, qu'il me soit permis d'insérer les résultats obtenus par M. Quintino Sella dans l'examen cristallographique de l'iodure de tétréthylphosphonium, dont j'ai parlé plus haut, aussi bien que les mesures qu'il a faites du sel platinique correspondant.

Forme cristalline de l'iodure de tétréthylphosphonium.

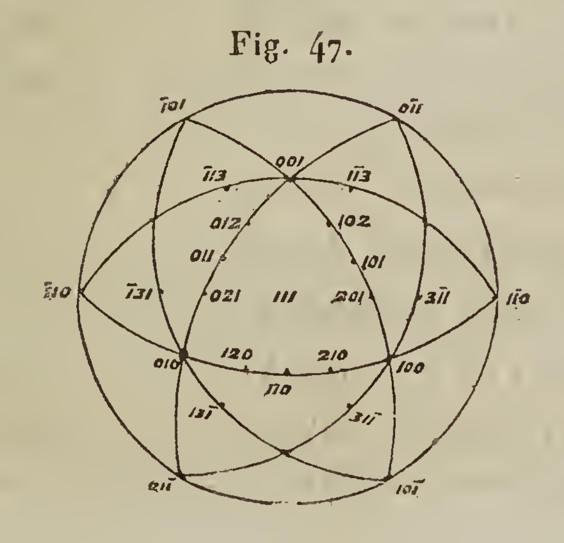
« Système rhomboédrique :

$$111,\ 100 = 59^\circ, 32'.$$

Formes observées :

$$111,\ 10\bar{1},\ 100,\ 110,\ 210,\ 31\bar{1}\ (\textit{fig. } 47).$$

Fig. 47.



Angles.		Calculés.	Observés.
		° ′	° ′
111, $10\bar{1}$	=	90. 0	89.29
111, 100	=	59.32	»
111, 110	=	40.22	40.22
111, 210	=	44.28	44.28
111, $31\bar{1}$	=	63. 0	63. 2
$10\bar{1}$, $01\bar{1}$	=	60. 0	60. 7
$10\bar{1}$, 100	=	41.43	41.44
$10\bar{1}$, 010	=	90. 0	90. 2
$10\bar{1}$, 110	=	55.53	55 58
$10\bar{1}$, 101	=	90. 0	89.59
$10\bar{1}$, 210	=	45.32	45.30
$10\bar{1}$, 120	=	69.30	69.33
$10\bar{1}$, $31\bar{1}$	=	27. 0	26.58
$10\bar{1}$, $13\bar{1}$	=	63.33	63.33
100, 010	=	96.34	96.31
100, 110	=	48.17	48.15
100, 011	=	99.54	»
100, 210	=	27 47	27.48
100, 120	=	68.47	68.42
100, 021	=	99.16	»
100, $31\bar{1}$	=	26.27	26.26
100, $13\bar{1}$	=	76.42	76. 5
100, $\bar{1}31$	=	115.47	»
110, 101	=	68.14	68. 3
110, 210	=	20.30	20.27
110, 201	=	57. 3	»
110, 102	=	81.19	»
110, $31\bar{1}$	=	32.16	»
110, $3\bar{1}1$	=	69.46	»
110, $1\bar{1}3$	=	98.51	»
210, 120	=	41. 0	40.54
210, 201	=	41. 0	»

Angles.		Calculés.	Observés.
$210, 021$	=	$74°41'$	»
$210, 012$	=	88.56	»
$210, 31\bar{1}$	=	18.32	18.34
$210, 13\bar{1}$	=	50.30	»
$210, \bar{1}31$	=	89.20	«
$31\bar{1}, 13\bar{1}$	=	52.55	52.52
$31\bar{1}, 3\bar{1}1$	=	52.55	$52\ 59$
$31\bar{1}, \bar{1}31$	=	$101.\ 0$	$101\ \ 2$
$31\bar{1}, \bar{1}13$	=	$126.\ 0$	$126.\ 4$

» Selon Naumann :

$$R = 83°\ 26'.$$

Formes observées :

$$oR;\quad \infty P2;\quad R;\quad -\frac{1}{2}R;\quad \frac{2}{3}P2;\quad \frac{4}{3}P2.$$

» Selon Weiss :

$$a = 0.6793.$$

Formes observées :

$$\infty a : \infty a : \infty a : c;\quad a : \frac{1}{2}a : a : \infty c;\quad \infty a : a : c;$$

$$\infty a' : a' : a' : \frac{1}{2}c;\quad a : \frac{1}{2}a : a : \frac{1}{3}c;\quad a : \frac{1}{2}a : a : \frac{2}{3}c.$$

» Selon Lévy :

$$PP = 83°\,26'.$$

Formes observées :

$$a',\ d',\ P,\ b'\ b^2,\ e^3.$$

Combinaisons observées :

$31\bar{1}$; 100, $10\bar{1}$ (*fig.* 48).
$31\bar{1}$, 111, 100 (*fig.* 49).
$31\bar{1}$, 111, $10\bar{1}$; 100 (*fig.* 50).
$31\bar{1}$, 110, 100; $10\bar{1}$, 210 (*fig.* 51 et 52).
$31\bar{1}$, 100, 110; $10\bar{1}$, 210, 111.

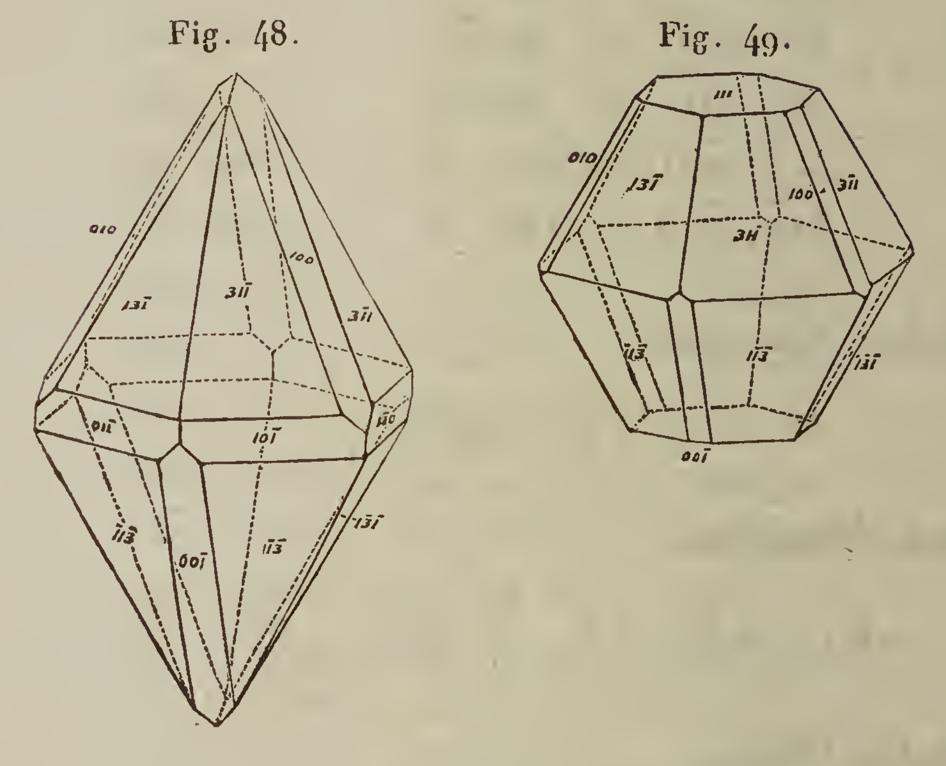


Fig. 48. Fig. 49.

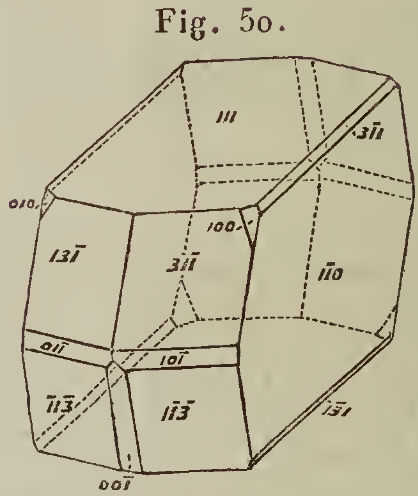


Fig. 50.

» Les cristaux préparés en traitant la triéthylphosphine par l'iodure d'éthyle montrent les formes *fig.* 51 et 52.

» Les cristaux produits en soumettant l'hydrate de diphosphonium à l'action de la chaleur, et en neutralisant le résidu alcalin par l'acide iodhydrique, ont la forme *fig.* 48,

lorsqu'ils sont assez larges et jaunâtres, et les formes *fig.* 49 et 50, lorsqu'ils sont petits et parfaitement blancs.

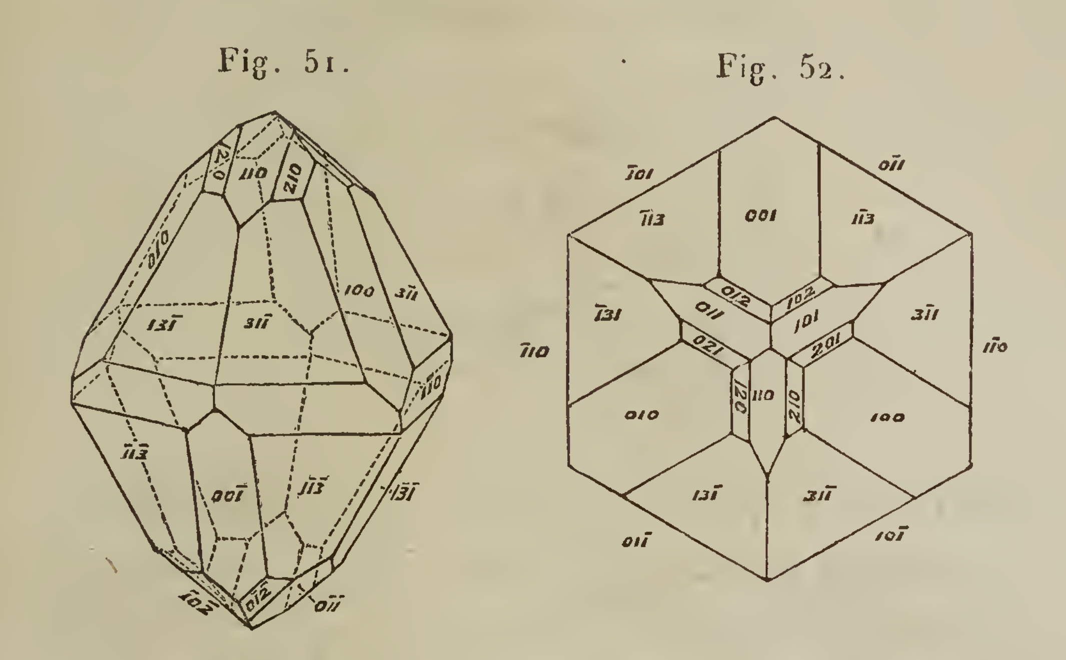


Fig. 51. Fig. 52.

» Les cristaux de la forme *fig.* 50 sont les plus fréquents; il semblent avoir adhéré au vase avec une des faces du prisme $10\bar{1}$ les plus larges.

» Cristaux distincts. Éclat très-prononcé sur les faces, excepté 111.

» Cristaux optiquement positifs. Les indices de réfraction sont pour le rayon ordinaire $\omega = 1,660$, pour le rayon extraordinaire $\varepsilon = 1,668$.

» Les cristaux d'iodure de tétréthylphosphonium sont isomorphes à ceux de l'iodure d'argent. Dans cette dernière substance, 111, 100 = 58° 27′, au lieu de 59° 32′, trouvés dans le sel de tétréthylphosphonium. Les deux sels ont la même apparence hexagonale; et tous deux sont optiquement positifs.

Forme cristalline du sel platinique de tétréthylphosphonium.

» Système monométrique.

» Formes observées :

100, 111 (*fig.* 53).

Fig. 53.

Angles.	Calculés.	Observés
001, 111 =	54°.44′	54°.40′
111, $11\bar{1}$ =	70.32	70.36

» Les faces du cube 100 sont très-brillantes ; celles de l'octaèdre 111 sont souvent creuses.

» Pas d'influence sur la lumière polarisée.

» Couleur rouge-orangé. »

SUR LA PRÉSENCE DE L'AZOTE DANS UN FER MÉTÉORIQUE;

Par M. BOUSSINGAULT.

La présence constante de l'azote dans le fer que j'ai eu l'occasion d'examiner jusqu'à présent, m'a engagé à rechercher cet élément dans du fer météorique tombé à Lénarto, en Hongrie, et contenant, d'après une analyse de

Clark :

Fer.	90,15
Nickel	6,55
Cobalt.	0,50
Cuivre.	0,08
Manganèse.	0,14
Étain	0,08
Soufre.	0,48
Résidu insoluble. . .	1,22
	99,20 (1)

I. L'échantillon sur lequel j'ai opéré m'a été remis par M. de Senarmont; au moyen d'une scie d'horloger, on en a détaché du centre une plaque pesant 3 grammes, que l'on a dissoute à l'abri du contact de l'air, dans 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, après l'avoir lavée à l'éther et à l'eau bouillante, pour lui enlever les matières organiques que le contact des mains avait pu y déposer.

La dissolution était colorée en vert par le sel de nickel; le résidu insoluble consistait en lamelles d'un aspect métallique inattaquables par l'acide chlorhydrique bouillant.

Dans le ballon de l'appareil que j'emploie pour doser l'ammoniaque des eaux pluviales (2), on avait introduit $7^{gr},50$ de chaux préalablement éteinte et délayée dans 100 centimètres cubes d'eau. On y a versé ensuite, par le tube d'introduction, la dissolution métallique; avec l'eau

(1) Une analyse faite par Wehrle a donné pour la composition du fer de Lénarto :

Fer.	90,88
Nickel. . . .	8,45
Cobalt. . . .	0,66
Cuivre. . .	0,002
	99,992

(2) Boussingault, *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, 2e édit., t. II, p. 170.

de lavage, le volume du liquide soumis à la distillation était de 300 centimètres cubes.

10 centimètres cubes de l'acide sulfurique servant à doser l'ammoniaque étaient saturés par $0^{gr},02125$ de cet alcali, équivalents à $0^{gr},0175$ d'azote, et par 32 centimètres cubes de l'eau de chaux avec laquelle on *titrait*; les 32 centimètres cubes exprimaient, par conséquent, le *titre* de l'acide.

On a retiré par la distillation :

Première prise de 50 *centimètres cubes.* — Titre de l'acide :

	cc		
Avant....	32,0		
Après....	31,5		
Diff....	0,5	= Ammon.	$0^{gr},00033$

Deuxième prise de 50 *centimètres cubes.* — Titre de l'acide :

	cc			
Avant....	32,0			
Après....	31,9			
Diff....	0,1	$0^{gr},00007$		
		0,000040 =	Az.	$0^{gr},000329$
	Pour 1 de fer météorique...		Az.	$0^{gr},000110$

Deux *expériences à blanc* ont été faites sur les mêmes quantités d'eau, d'acide chlorhydrique et de chaux.

Première prise de 50 *centimètres cubes.* — Titre de l'acide :

	I.	II.
	cc	cc
Avant....	32,0	32,05
Après....	32,0	32,00
Diff....	0,0	0,05

Ainsi que je m'en étais d'ailleurs assuré par des essais faits sur chacune des matières employées, les réactifs n'avaient pas apporté d'ammoniaque; l'azote dosé à cet état appartenait bien réellement à un azoture métallique.

II. 6 grammes de fer de Lénarto, lavés à l'éther et à l'eau bouillante, ont été dissous dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; la dissolution a été traitée dans l'appareil avec 14 grammes de chaux et 350 centimètres cubes d'eau. Par la dissolution, on a retiré :

Première prise de 50 centimètres cubes. — Titre de l'acide :

Avant....	31,15 cc	
Après.....	30,50	
Diff....	0,65 = Ammon.	0gr,000443

Deuxième prise de 50 centimètres cubes. — Titre de l'acide :

Avant....	31,15 cc	
Après....	30,75	
Diff....	0,40	0,000273

Troisième prise de 50 centimètres cubes. — Titre de l'acide :

Avant....	31,15 cc	
Après....	31,10	
Diff....	0,05	0,000034

0,000750 = Az. 0gr,000618

Pour 1 de fer météorique.... Az. 0gr,000103

III. 6 grammes de fer de Lénarto, lavés à l'éther et à l'eau bouillante, ont été dissous dans 30 centimètres cubes d'a-

cide chlorhydrique; la dissolution a été distillée, après avoir été mêlée à 14 grammes de chaux et 400 centimètres cubes d'eau.

On a retiré :

Première prise de 50 centimètres cubes. — Titre de l'acide :

	cc		
Avant....	30,05		
Après....	29,35		
Diff....	0,70 = Ammon.		0^{gr},000495

Deuxième prise de 50 centimètres cubes. — Titre de l'acide :

	cc	
Avant....	30,05	
Après....	29,80	
Diff....	0,25	0,000177

Troisième prise de 50 centimètres cubes. — Titre de l'acide :

	cc			
Avant....	30,05			
Après....	30,00			
Diff....	0,05	0,000036		
		0,000708 =	Az.	0^{gr}, 000583
	Pour 1 de fer météorique...		Az.	0^{gr},000097

Expérience à blanc. — Les réactifs employés dans les deux derniers dosages ayant été préparés postérieurement au premier dosage, on a dû y rechercher l'ammoniaque. On a traité dans l'appareil un mélange de : chaux 60 grammes, acide chlorhydrique 30 centimètres cubes, eau 500 centimètres cubes.

Première prise de 50 centimètres cubes. — Titre de l'acide :

	cc
Avant........	30,05
Après........	30,075
Diff........ +	0,025

Résumé des dosages.

	Fer météorique.	Ammoniaque obtenue.		
		gr		
I...	3 grammes.	0,00040		
II...	6 grammes.	0,00075		
III...	6 grammes.	0,00071		
	15	0,00186 =	Az.	$0^{gr},00153$
	Pour 1 de fer météorique..		Az.	$0^{gr},000102$

Comme terme de comparaison, je placerai ici les proportions d'azote formant des azotures, que j'ai dosé, par le même procédé, dans divers échantillons de fer et d'acier.

	Azote.
Fer pur préparé par M. Peligot............	0,000000
Fil de fer de carde, soumis par M. Bouis à l'action prolongée du gaz hydrogène humide, au rouge..............................	0,000000
Fil de fer de carde, avant le traitement par le gaz hydrogène......	0,000045
Fil de fer doux....	0,000075
Fil de fer doux, soumis par le capitaine Caron à l'action du gaz hydrogène humide, au rouge.	0,000050
Fer dit brûlé, de Montataire, blanc, cristallin, très-cassant..........................	0,000126
Acier commun employé pour les frettes de canons................................	0,000070

	Azote.
Corde de pianos, dite fil de Berlin..........	0,000070
Id. autre échantillon..........	0,000086
Acier Krupp..............................	0,000220
Acier Krupp, soumis par M. Bouis à l'action du gaz hydrogène humide, au rouge..........	0,000183
Acier fondu de qualité supérieure...........	0,000420

Je n'ai pas trouvé d'azote dans du nickel, dans du magnésium préparés par le capitaine Caron, ni dans le zinc étiré en fils.

Comme, en définitive, en opérant sur 15 grammes de fer de Lénarto, on n'a obtenu que 2 milligrammes d'ammoniaque, je crois convenable de montrer quel est le degré de précision que l'on atteint en dosant, par les *liqueurs titrées*, l'azote transformé en ammoniaque.

On a vu que l'acide sulfurique dont on a fait usage était saturé par $0^{gr},02125$ d'ammoniaque, ou, dans un des cas, par 32 centimètres cubes d'eau de chaux renfermés dans une burette de Gay-Lussac divisée en dixièmes de centimètre cube; on estime aisément une demi-division, soit $\frac{1}{20}$ de centimètre cube représentant $\frac{0^{gr},02125}{640} = 0^{mgr},03$ d'ammoniaque; or, dans le fer de Lénarto, on n'a jamais dosé moins de $0^{mgr},40$ de cet alcali.

Jusqu'à présent on a rencontré dans les météorites de l'oxygène, du soufre, du phosphore, du carbone, du silicium, de l'aluminium, du magnésium, du calcium, du potassium, du sodium, du fer, du nickel, du cobalt, du chrome, du manganèse, du cuivre, de l'étain et du titane, en tout dix-huit corps simples, dont la plupart sont à l'état d'oxydes dans les aérolithes. Les combinaisons oxydées les plus ordinaires, dans les *pierres tombées du ciel*, sont des silicates et autres espèces minérales parfaitement caractérisées : l'olivine, l'anortite, le labrador, l'augite, le fer oxydulé, la pyrite magnétique, le fer chromaté, espèces

que l'on trouve fréquemment dans les roches de notre planète.

Le fer d'origine cosmique dispersé sur le globe est allié au nickel, au manganèse, au chrome, au cobalt, au cuivre, mélangé à du plomb ; il renferme en outre, à faibles doses, du phosphore et du soufre. A ces deux métalloïdes, il y a lieu maintenant d'ajouter l'azote, puisque je l'ai rencontré dans le fer météorique de Lénarto.

SUR LES PRODUITS QUI RÉSULTENT DE L'ACTION SIMULTANÉE DE L'AIR ET DE L'AMMONIAQUE SUR LE CUIVRE;

PAR M. E. PELIGOT.

Dans une précédente communication (1), j'ai appelé l'attention de l'Académie sur les phénomènes qu'on observe quand le cuivre métallique se trouve en contact avec l'ammoniaque et l'air. J'ai montré que la dissolution de cuivre qu'on obtient ainsi possède à un haut degré la propriété de dissoudre la cellulose, la soie et plusieurs autres substances organiques qui résistent à l'action des dissolvants ordinaires. Cette liqueur a remplacé avec avantage l'hyposulfate de cuivre ammoniacal employé par M. Schweitzer, de Zurich, auquel on doit la découverte de ce curieux phénomène.

Dans le Mémoire que j'ai lu sur ce sujet à l'Académie à la fin de l'année 1858, j'avais signalé dans cette dissolution l'existence d'un sel de cuivre fourni par un acide oxygéné de l'azote que je croyais être l'acide azotique, celui-ci ré-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 83.

sultant de la combustion de l'ammoniaque par l'oxygène atmosphérique en présence du cuivre. J'ai reconnu un peu plus tard que l'acide qui prend naissance est l'acide azoteux; en saturant, en effet, par l'acide azotique pur la liqueur bleue céleste, qu'on obtient si rapidement, celle-ci fournit, par l'addition de l'azotate d'argent, un précipité cristallin d'azotite d'argent.

Cette production de l'acide azoteux avait été constatée antérieurement et à mon insu par M. Schœnbein, qui a publié à la même époque, dans les journaux allemands, un Mémoire dans lequel il fait voir qu'en arrosant avec de l'ammoniaque du platine spongieux, il se produit de l'azotite d'ammoniaque. L'habile chimiste de Bâle montre que le même sel se produit en présence du cuivre. « Le cuivre, dit-il, à la température ordinaire quand il se trouve dans l'ammoniaque, fixe de l'oxygène et forme de l'azotite d'ammoniaque. Si dans un flacon rempli d'oxygène ou d'air atmosphérique on introduit 50 grammes de cuivre finement divisé, la masse s'échauffe et il se forme des vapeurs blanches qui ne sont autre chose que de l'azotite d'ammoniaque; car si l'on plonge dans le flacon une bande de papier amidonné à l'iodure de potassium, celle-ci, préalablement acidulée, bleuira immédiatement... La dissolution bleue de cuivre produite ne contient pas uniquement de l'oxyde de cuivre, mais aussi de l'azotite d'ammoniaque. »

M. Schœnbein n'a pas séparé de cette dissolution le produit dont il a signalé la formation. Aussi la connaissance de son travail ne m'a pas détourné de l'étude plus complète que j'avais commencée sur ces curieux phénomènes d'oxydation.

Le procédé qui m'a le mieux réussi pour obtenir en grande quantité la dissolution ammoniacale de cuivre qui est, pour ainsi dire, la matière première de cette recherche, consiste à introduire dans de grands flacons de 12 à 15 litres, 15 à 20 grammes de cuivre et 60 à 80 centimètres

cubes d'ammoniaque concentrée. Le métal, qui provient de la réduction d'un sel de cuivre par le fer ou par le zinc, est promené contre les parois mouillées du vase de manière à y adhérer sous forme de couche mince. Au bout de quelques minutes, le flacon s'échauffe et se remplit d'épaisses fumées blanches ; celles-ci, condensées sur un corps froid et mouillé, donnent tous les caractères de l'azotite d'ammoniaque.

Quand la réaction paraît terminée, on change à l'aide d'un soufflet l'atmosphère du flacon, qui n'est plus que de l'azote. On fait cette opération à plusieurs reprises, en ayant soin de renouveler également les points de contact du métal et des produits de son oxydation avec le liquide ammoniacal et l'air. On renverse, on fait égoutter les flacons et on les lave plusieurs fois avec de l'ammoniaque liquide. Indépendamment de la dissolution bleue qu'on obtient, il reste un produit insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, d'une couleur non uniforme, verte-olive, brune ou jaune. C'est un mélange des deux oxydes de cuivre et du métal non attaqué. La liqueur bleue ne renferme que le quart ou le cinquième du cuivre employé.

La présence d'un sel ammoniacal active singulièrement cette réaction. En employant de l'ammoniaque liquide préalablement saturée de sel ammoniac, en peu d'instants tout le cuivre se trouve attaqué, pourvu qu'il se trouve en présence d'une quantité suffisante d'air atmosphérique. La dissolution du métal est alors complète; ce qui tient sans doute à la tendance qu'ont les sels de cuivre à se combiner avec les sels ammoniacaux.

En évaporant à une température très-ménagée et même à froid dans le vide la dissolution bleue qu'on obtient avec le cuivre, l'air et l'ammoniaque (sans l'addition d'un sel ammoniacal dont la présence compliquerait beaucoup la séparation, déjà difficile, des produits qui se forment), on obtient un produit non homogène, violet, bleu et vert, par places : l'eau froide en sépare de l'azotite d'ammoniaque à

peu près exempt de cuivre : mais on sait que ce sel ne peut pas être obtenu à l'état isolé, sa dissolution fournissant de l'eau et de l'azote à mesure qu'elle devient plus concentrée.

Soumise à l'ébullition, la dissolution bleue dont j'ai indiqué la préparation donne de l'oxyde de cuivre noir et de l'azotite d'ammoniaque ; celle qu'on obtient avec le concours du sel ammoniac fournit un résidu vert cristallin d'oxychlorure de cuivre.

Les dissolvants ordinaires ne permettent pas d'isoler du résidu laissé par l'évaporation faite à froid ou à une température ménagée les produits qu'il renferme. Après avoir longtemps cherché les procédés propres à cette séparation, je suis arrivé à des résultats très-nets en employant comme dissolvant l'alcool préalablement saturé de gaz ammoniac. J'ai pu ainsi obtenir à l'état cristallisé le sel qui est le produit principal de la réaction. Les propriétés de ce nouveau corps expliquent parfaitement la production et la nature du résidu complexe que fournit la dissolution bleue quand on la concentre ou quand on la soumet à l'évaporation rapide ou spontanée.

Pour obtenir ce sel en grande quantité, on évapore à sec, au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, la liqueur bleue produite par l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre. Le résidu est pulvérisé et soumis à l'action de l'alcool ammoniacal bouillant. La liqueur filtrée laisse, par le refroidissement, déposer ce sel sous forme de prismes aiguillés d'une belle couleur bleue-violacée. L'eau mère dont on le sépare peut servir de nouveau à traiter de la même façon le résidu laissé par l'alcool ammoniacal ou bien une nouvelle quantité du produit brut qu'a donné l'évaporation de la dissolution de cuivre. La matière qui résiste à l'action de ce dissolvant est l'oxyde de cuivre en excès que renfermait cette dissolution.

La composition du sel bleu cristallisé desséché à la tem-

pérature ordinaire, est représentée par la formule suivante :

$$AzO^3, CuO, AzH^4O, HO.$$

Soumis à la température de 100°, ce sel prend une couleur verte, et perd peu à peu la totalité de l'eau et de l'ammoniaque qu'il renferme. Il est nécessaire, pour arriver à ce résultat, de le maintenir pendant plusieurs jours à cette température. Le produit qui reste est de l'azotite de cuivre anhydre; il a pour composition

$$AzO^3, CuO.$$

L'analyse de l'azotite de cuivre et d'ammoniaque présente des difficultés qui m'ont laissé longtemps dans le doute sur sa véritable composition. Comme ce sel se décompose avec déflagration quand on le chauffe, il n'est pas possible de doser par calcination l'oxyde de cuivre qu'il renferme. La séparation de ce dernier corps par la potasse caustique donne toujours une surcharge, malgré les soins qu'on apporte à laver à grande eau l'oxyde de cuivre précipité; alors même que les eaux de lavage sont exemptes d'alcali, l'oxyde, après avoir été chauffé au rouge, en renferme une notable quantité; il offre, en effet, une réaction alcaline prononcée. Le seul procédé qui m'ait réussi a consisté à calciner le sel avec du quartz étonné et pulvérisé. Il laisse ainsi 35,2 pour 100 d'oxyde de cuivre; c'est exactement la quantité qu'exige la formule qui précède.

Une petite quantité d'azotite de cuivre et d'ammoniaque enveloppée dans du papier et placée sur un tas d'acier détone par le choc du marteau.

En contact avec une petite quantité d'eau, ce sel se dissout en produisant beaucoup de froid; une partie de l'ammoniaque devient libre et se dégage quand on abandonne cette dissolution à l'évaporation spontanée. On obtient ainsi de l'azotite d'ammoniaque et un sel vert cristallisé dont la

composition est représentée par cette formule :

$$AzO^3, 3CuO, AzH^4O.$$

La production régulière de ce sel, que fournit également la dissolution obtenue directement par l'air, l'ammoniaque et le cuivre, est assez difficile, car il est lui-même décomposable par l'eau employée en plus grande quantité.

L'eau agit, en effet, d'une manière remarquable sur ces différents produits. Quand on en verse une assez grande quantité, soit dans la dissolution bleue fournie directement par le cuivre, l'ammoniaque et l'air, soit sur les deux produits que je viens de décrire et qui dérivent de cette dissolution, on obtient un précipité d'un beau bleu turquoise. Ce corps est l'hydrate de cuivre CuO, HO. Il donne par la calcination 80 à 81,5 d'oxyde de cuivre noir. La formule CuO, HO exige 81,6.

Cet oxyde paraît être le même que celui qui se forme quand on traite un sel de cuivre soluble par la potasse ou la soude employés en excès. Mais tous les chimistes savent que l'hydrate de cuivre ainsi préparé n'est pas stable. Il perd son eau, il noircit au bout de quelques instants, même en le lavant avec de l'eau froide. L'oxyde bleu que j'ai obtenu résiste à l'action de l'eau bouillante; on peut le chauffer à la température de 100° sans l'altérer. Il retient, à la vérité, des traces d'ammoniaque que je n'ai pas pu en séparer par des lavages répétés. Mais la quantité de ce corps n'est pas plus forte que celle des substances étrangères qu'on trouve toujours, en les cherchant bien, dans tous les oxydes et les sels obtenus par voie de précipitation; elle est seulement plus facile à déceler à cause de la sensibilité des réactifs qui servent à reconnaître la présence de l'ammoniaque.

L'hydrate bleu de cuivre, que j'ai lieu de considérer comme une acquisition nouvelle, utile à la science et à l'industrie, absorbe lentement, sans changer de couleur,

l'acide carbonique de l'air. C'est un précipité cristallin, très-divisé, dont la belle coloration sera sans doute mise à profit par la peinture, par l'industrie des toiles peintes et par celle des papiers peints. Si cet hydrate ne se produisait que dans la circonstance que je viens d'indiquer, son emploi industriel serait assurément fort limité. Mais, en étudiant ses propriétés, j'ai été conduit à le préparer par plusieurs procédés avec tous les sels de cuivre solubles dans l'eau, notamment avec le sulfate de cuivre. J'ai observé, en effet, qu'on l'obtient en traitant par un alcali un sel de cuivre dissous dans beaucoup d'eau et préalablement additionné d'un léger excès d'ammoniaque. On le prépare également en versant de la potasse ou de la soude dans un sel de cuivre mélangé avec un sel ammoniacal. Enfin ce même corps prend naissance quand on ajoute beaucoup d'eau à une dissolution faiblement ammoniacale d'azotate de cuivre. Ainsi la préparation économique de cette matière colorante n'offre aucune difficulté. On ne peut pas d'ailleurs la confondre avec le produit qu'on connaît dans le commerce sous le nom de *cendres bleues anglaises*, produit dont la préparation a toujours été tenue secrète. Les cendres bleues anglaises sont du carbonate de cuivre dont la nuance, d'ailleurs un peu plus foncée, est ordinairement moins pure que celle de l'hydrate de cuivre.

L'ammoniaque liquide concentrée dissout 7 à 8 pour 100 de cet hydrate. Cette dissolution, dont la couleur bleue est celle de tous les sels de cuivre en contact avec un excès d'ammoniaque, est assurément le meilleur dissolvant de la cellulose et des autres substances plus ou moins solubles dans le réactif de M. Schweitzer. Il présente cet avantage que la substance dissoute peut être précipitée sans altération par l'addition d'un acide; tandis qu'en opérant dans les mêmes circonstances avec la liqueur bleue résultant de l'action de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre, l'acide azoteux qui devient libre agit plus ou moins énergiquement

sur la substance organique que renferme la dissolution. C'est d'ailleurs à la présence de cet oxyde, qui se trouve dans cette liqueur en simple dissolution dans l'ammoniaque, que la dissolution obtenue par l'action directe de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre doit elle-même la propriété de dissoudre la cellulose : car en mettant cette dernière substance en contact avec l'azotite de cuivre et d'ammoniaque pur, préalablement dissous dans une petite quantité d'eau, elle ne fait pas gelée et elle ne disparaît pas, ainsi que cela arrive quand on se sert, soit de la dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre, soit de la liqueur fournie par le cuivre sous l'influence simultanée de l'air et de l'ammoniaque.

POIDS SPÉCIFIQUES DES MÉLANGES D'ALCOOL ET D'EAU DÉDUITS DES TABLES DE GAY-LUSSAC;

Par M. L. RUAU.

Les propriétés physiques de l'alcool pur ou combiné à l'eau en proportion variable ont donné lieu à de nombreuses recherches. Malheureusement, celles que Gay-Lussac entreprit, avec la collaboration de M. Collardeau, pour déterminer les poids spécifiques et les dilatations des liquides spiritueux, et qu'il nous importerait tant de connaître, n'ont pas été publiées. L'ignorance où il nous a laissés à cet égard ne nous permet ni de discuter les procédés dont il fit usage, ni de comparer les résultats auxquels il parvint à ceux qui ont été obtenus à diverses époques par les expérimentateurs qui se sont occupés de la même question. Il en est même résulté que l'alcoomètre, dont la

construction et l'emploi reposent entièrement sur ces données expérimentales, est devenu un instrument *de foi*.

Je me suis proposé dans cette Note de faire voir qu'on peut, contrairement à une opinion accréditée, restituer sûrement ces données par un calcul fort simple. C'est une remarque que j'ai eu l'occasion de faire dans le cours d'un travail sur le même sujet. J'ai donc entrepris ce calcul et je me suis attaché à l'effectuer, comme je vais l'exposer ici, avec toute l'exactitude qu'il comporte.

Nous savons que le poids spécifique de l'alcool absolu, à la température de 15°, est de 7947, l'eau à la même température étant 10000. C'est ce que nous apprend Arago dans son Rapport du 3 juin 1822 à l'Académie des Sciences.

Nous savons de plus à quels degrés de l'aréomètre de Cartier, autrefois en usage, correspondent les degrés de l'alcoomètre. La Table de correspondance entre ces deux instruments a été calculée par Gay-Lussac et insérée par lui dans son *Instruction*, publiée en 1824. D'après cette Table, l'aréomètre dont il s'agit marque 10,03 dans l'eau pure à 15° et 44,19 dans l'alcool absolu à la même température.

En partant de ces données et en remarquant d'ailleurs que l'échelle de Cartier est divisée en parties d'égale capacité, on voit aisément qu'on peut obtenir le poids spécifique relatif à un degré quelconque de cette échelle. La Table précitée fait ensuite connaître le degré de l'alcoomètre, c'est-à-dire la richesse du liquide spiritueux auquel cette densité s'applique.

Désignons par D la densité du liquide dans lequel l'aréomètre marque n degrés, par V le volume de cet aréomètre à partir de son extrémité inférieure jusqu'à la division initiale 10,03, et enfin par v la capacité d'une division; ces quantités sont liées entre elles par la relation

$$D[V + (n - 10,03)v] = V,$$

qui exprime que les poids des volumes d'eau et de liquide spiritueux, déplacés par le même instrument, sont égaux.

On en déduit

$$D = \frac{1}{1 + (n - 10,03)\frac{v}{V}}.$$

J'ai déterminé le rapport $\frac{v}{V}$ au moyen des valeurs particulières $D = 0,7947$ et $n = 44,19$ relatives à l'alcool absolu; j'ai obtenu ainsi, après substitution,

$$D = \frac{1}{1 + (n - 10,03)\frac{2053}{7947 \times 34,16}}.$$

Telle est la formule qu'il suffit maintenant de calculer, en assignant à n toutes les valeurs qui lui conviennent, pour obtenir le tableau complet des poids spécifiques des divers mélanges d'alcool et d'eau.

Afin de rendre ce calcul moins pénible, j'ai approprié cette formule à l'emploi des Tables de logarithmes, et j'ai obtenu finalement

$$\log D = 2,1213322 - \log(122,20 + n).$$

Le tableau suivant présente les résultats de ce calcul.

DEGRÉS de l'alcoomètre. 1.	DEGRÉS de l'aréomètre 2.	POIDS spécifiques. 3.	DIFFÉRENCES. 4.	DEGRÉS de l'alcoomètre. 1.	DEGRÉS de l'aréomètre. 2.	POIDS spécifiques. 3.	DIFFÉRENCES. 4.
0	10,03	10000		25	13,97	9711	10
1	10,23	9985	15	26	14,12	9700	11
2	10,43	9970	15	27	14,26	9690	10
3	10,62	9956	14	28	14,42	9679	11
4	10,80	9942	14	29	14,57	9668	11
5	10,97	9929	13	30	14,73	9657	11
6	11,16	9915	14	31	14,90	9645	12
7	11,33	9903	12	32	15,07	9633	12
8	11,49	9891	12	33	15,24	9621	12
9	11,66	9878	13	34	15,43	9608	13
10	11,82	9866	12	35	15,63	9594	14
11	11,98	9855	11	36	15,83	9580	14
12	12,14	9843	12	37	16,02	9567	13
13	12,28	9833	10	38	16,22	9553	14
14	12,43	9822	11	39	16,43	9539	14
15	12,57	9812	10	40	16,66	9523	16
16	12,70	9802	10	41	16,88	9508	15
17	12,84	9792	10	42	17,12	9491	17
18	12,97	9782	10	43	17,37	9474	17
19	13,10	9773	9	44	17,62	9457	17
20	13,25	9762	11	45	17,88	9440	17
21	13,38	9753	9	46	18,14	9422	18
22	13,52	9742	11	47	18,42	9403	19
23	13,67	9732	10	48	18,69	9385	18
24	13,83	9721	11	49	18,97	9367	18

DEGRÉS		POIDS spécifiques.	DIFFÉRENCES.	DEGRÉS		POIDS spécifiques.	DIFFÉRENCES.
de l'alcoomètre.	de l'aréomètre.			de l'alcoomètre.	de l'aréomètre.		
1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
50	19,25	9348	19	75	28,43	8779	26
51	19,54	9329	19	76	28,88	8752	27
52	19,85	9309	20	77	29,34	8726	26
53	20,15	9289	20	78	29,81	8699	27
54	20,47	9268	21	79	30,29	8671	28
55	20,79	9248	20	80	30,76	8645	26
56	21,11	9227	21	81	31,26	8617	28
57	21,43	9206	21	82	31,76	8589	28
58	21,76	9185	21	83	32,28	8560	29
59	22,10	9164	21	84	32,80	8531	29
60	22,46	9141	23	85	33,33	8502	29
61	22,82	9118	23	86	33,88	8472	30
62	23,18	9096	22	87	34,43	8442	30
63	23,55	9072	24	88	35,01	8411	31
64	23,92	9049	23	89	35,62	8379	32
65	24,29	9027	22	90	36,24	8346	33
66	24,67	9003	24	91	36,89	8312	34
67	25,05	8980	23	92	37,55	8277	35
68	25,45	8956	24	93	38,24	8241	36
69	25,85	8931	25	94	38,95	8205	36
70	26,26	8907	24	95	39,70	8167	38
71	26,68	8882	25	96	40,49	8128	39
72	27,11	8856	26	97	41,33	8086	42
73	27,54	8831	25	98	42,25	8041	45
74	27,98	8805	26	99	43,19	7995	46
				100	44,19	7947	48

Pour évaluer le degré de précision que ces résultats comportent, reprenons la formule qui les a fournis et écrivons-la sous cette forme

$$D = \frac{1}{1 + \frac{n - 10{,}03}{\frac{7947 \times 34{,}16}{2053}}}.$$

On est autorisé à admettre que les nombres qui entrent dans cette expression, 7947, 34,16, 2053 et n, sont approchés à moins d'une demi-unité du dernier ordre et que la valeur initiale de n est absolument exacte. Dès lors, en affectant chacun de ces nombres de son erreur respective, on voit que l'erreur du résultat est toujours comprise entre les valeurs maxima et minima que prend le second membre lorsqu'on donne aux erreurs partielles des signes convenables et qu'elle a par conséquent pour limite la différence même de ces valeurs. Ce qui montre tout d'abord, en effectuant cette différence, que cette erreur décroît quand n croît. Si donc on se place dans le cas le plus défavorable en assignant à n sa plus petite valeur, susceptible d'erreur, c'est-à-dire celle qui suit immédiatement la valeur initiale 10,03, l'erreur résultante sera la différence des limites :

$$\text{Limite supérieure} = \frac{1}{1 + \frac{0{,}195}{\frac{7947{,}5 \times 34{,}165}{2052{,}5}}}$$

et

$$\text{Limite inférieure} = \frac{1}{1 + \frac{0{,}205}{\frac{7946{,}5 \times 34{,}155}{2053{,}5}}}.$$

Calculant séparément chacune de ces limites, on

trouve

Limite supérieure =	0,998528
Limite inférieure =	0,998451
Différence...	0,000077

On voit par là que la plus grande erreur possible est plus petite qu'une unité de l'ordre des dix-millièmes. Il en est de même à plus forte raison de l'erreur probable.

On peut donc conclure en toute confiance que les résultats précédents, où je n'ai dû conserver que quatre figures, sont identiques à moins d'une unité près du dernier ordre à ceux que Gay-Lussac avait déduits de ses expériences et dont il s'est servi pour graduer l'alcoomètre.

Inversement si, partant de ces résultats, on se proposait actuellement de dresser la Table de correspondance entre l'alcoomètre et l'aréomètre de Cartier, on retomberait sur la Table de Gay-Lussac. C'est là évidemment une conséquence nécessaire du calcul et qui montre en même temps que la marche indiquée est, sinon identique, du moins équivalente à celle que Gay-Lussac a dû suivre lui-même pour dresser cette Table.

J'ai rapproché dans le tableau suivant les poids spécifiques trouvés ci-dessus, de ceux que Berzélius a insérés dans la 2e édition de son *Traité de Chimie*.

DEGRÉS de l'alcoomètre.	POIDS SPÉCIFIQUES CORRESPONDANTS		DIFFÉRENCES.
	d'après Berzelius.	Calculés.	
100	7947	7947	"
95	8168	8167	+ 1
90	8346	8346	"
85	8502	8502	"
80	8645	8645	"
75	8779	8779	"
70	8907	8907	"
65	9027	9027	"
60	9141	9141	"
55	9248	9248	"
50	9348	9348	"
45	9440	9440	"
40	9523	9523	"
35	9595	9594	+ 1
30	9656	9657	— 1

Sur les 30 nombres comparés, 24 sont absolument identiques deux à deux, 6 différents, en plus ou en moins, d'une unité du dernier ordre, c'est-à-dire d'une quantité comprise dans la limite des erreurs possibles et prévues.

Il est vraisemblable que Berzélius tenait les nombres qu'il a publiés de Gay-Lussac lui-même, qui les lui aura communiqués au moment où, à l'exemple de l'Administration française, la Suède adoptait l'alcoomètre pour la perception des eaux-de-vie et esprits. Quant aux nombres mis en regard, ils ont été obtenus, comme on vient de le voir, indépendamment des premiers, au moyen d'une formule qui ne leur emprunte rien. Si donc, malgré tout ce que ce rapprochement offre de fortuit, ces nombres s'accordent si bien, ne peut-on pas en conclure qu'il est extrêmement probable que cette formule est exacte dans toute l'étendue des valeurs qu'elle embrasse et que son exactitude se main-

tiendrait avec la même précision pour tous les degrés de l'alcoomètre, si une pareille comparaison pouvait se poursuivre sur leur ensemble?

Cette probabilité se changera en certitude, si l'on réfléchit que cette formule n'est que la traduction mathématique de données incontestablement sûres, puisqu'elles émanent de Gay-Lussac et Arago, et que par conséquent les nombres qui en ont été déduits par un calcul rigoureux, sont aussi certains, aussi authentiques que ces données elles-mêmes qui les renferment implicitement.

Les poids spécifiques précédents n'étant pas exprimés en unités métriques, j'ai dû leur faire subir les corrections usitées pour transformer ces unités en grammes. Enfin, j'ai rassemblé dans un dernier tableau et sur les mêmes lignes horizontales : 1° les poids spécifiques ainsi corrigés; 2° les richesses en volume; 3° les richesses en poids; 4° les contractions.

La richesse en poids, ou le nombre de grammes d'alcool que renferme un kilogramme de mélange, a été calculée au moyen de la formule

$$\frac{n \cdot 0,7940}{\Delta},$$

dans laquelle n et Δ représentent les richesses en volume et les poids spécifiques correspondants.

Par contraction, j'entends l'excès de la somme des volumes d'eau et d'alcool qui entrent dans 1 litre de mélange, ces volumes étant évalués séparément, d'après les densités respectives de l'eau et de l'alcool, sur 1 litre ou 1000 centimètres cubes, volume du mélange effectué. Le calcul a été fait d'après la formule suivante :

Vol. d'alcool.		Vol. d'eau.		Vol. du mélange effectué.
n	$+$	$\frac{\Delta - n \cdot 0,7940}{0,99913}$	$-$	$1000.$

Ces divers résultats se rapportent tous à la température de 15°.

Les dilatations des mélanges alcooliques observées par Gay-Lussac entre les températures 0 et 30° peuvent se déduire des Tables consignées dans son *Instruction*. Cette remarque a été faite par M. Pouillet dans son Mémoire inséré dans le tome XXX des *Mémoires* de l'Académie des Sciences, et je me borne à la mentionner ici.

POIDS, à la température de 15°, de 1 litre de mélange d'alcool et d'eau.	RICHESSE en volume (Dixièmes de degré de l'alcoomètre).	RICHESSE en poids (Poids d'alcool contenu dans 1 kilog. de mélange)	CONTRACTION par litre de mélange effectué.	POIDS, à la température de 15°, de 1 litre de mélange d'alcool et d'eau.	RICHESSE en volume (Dixièmes de degré de l'alcoomètre).	RICHESSE en poids (Poids d'alcool contenu dans 1 kilog. de mélange).	CONTRACTION par litre de mélange effectué.
1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
gr	cc	gr	cc	gr	cc	gr	cc
999,1	0	0,0	0,0	970,3	250	204,6	22,5
997,6	10	7,96	0,6	969,2	260	213,0	23,5
996,1	20	15,94	1,1	968,2	270	221,4	24,5
994,7	30	23,95	1,7	967,1	280	229,9	25,4
993,3	40	31,98	2,3	966,0	290	238,4	26,3
992,0	50	40,02	3,1	964,9	300	246,9	27,3
990,7	60	48,09	3,9	963,7	310	255,4	28,2
989,4	70	56,18	4,6	962,5	320	264,0	29,0
988,2	80	64,28	5,5	961,3	330	272,6	29,9
987,0	90	72,40	6,3	960,0	340	281,2	30,6
985,8	100	80,56	7,2	958,7	350	289,9	31,4
984,6	110	88,71	8,1	957,3	360	298,6	32,1
983,5	120	96,89	9,0	955,9	370	307,4	32,7
982,4	130	105,1	10,0	954,5	380	316,4	33,4
981,3	140	113,3	10,9	953,0	390	324,9	33,9
980,3	150	121,5	11,9	951,5	400	333,8	34,5
979,4	160	129,7	13,1	949,9	410	342,7	34,9
978,4	170	138,0	14,1	948,3	420	351,7	35,3
977,4	180	146,2	15,2	946,6	439	360,7	35,7
976,5	190	154,5	16,3	944,9	440	369,7	36,0
975,5	200	162,8	17,4	943,2	450	378,8	36,4
974,5	210	171,1	18,5	941,4	460	388,0	36,7
973,4	220	179,4	19,4	939,6	470	397,2	36,9
972,4	230	187,8	20,5	937,8	480	406,4	37,2
971,3	240	196,2	21,4	935,9	490	415,7	37,3

POIDS, a tempéra- ure de 15°, de 1 litre e mélange d'alcool et d'eau.	RICHESSE en volume (Dixièmes de degré de l'alcoo- mètre).	RICHESSE en poids (Poids d'al- cool contenu dans 1 kilog. de mélange).	CONTRAC- TION par litre de mélange effectué.	POIDS, à la tempéra- ture de 15°, de 1 litre de mélange d'alcool et d'eau.	RICHESSE en volume (Dixièmes de degré de l'alcoo- mètre).	RICHESSE en poids (Poids d'al- cool contenu dans 1 kilog. de mélange).	CONTRAC- TION par litre de mélange effectué.
1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
gr	cc	gr	cc	gr	cc	gr	cc
934,0	500	425,1	37,5	877,1	750	679.0	31,8
932,1	510	434,4	37,7	874,5	760	690,1	31,3
930,1	520	443,9	37,7	871,8	770	701,3	30,6
928,1	530	453,4	37,7	869,1	780	712,6	30,0
926,0	540	463,0	37,7	866,4	790	724,0	29,3
924,0	550	472,6	37,7	863,7	800	735,4	28,7
921,9	560	482,3	37,7	861,0	810	747,1	28,1
919,8	570	492,0	37,6	858,2	820	758,7	27,3
917,7	580	501,8	37,6	855,3	830	770,6	26,5
915,5	590	511,7	37,4	852,4	840	782,5	25,6
913,3	600	521.6	37,3	849,5	850	794,5	24,8
911,1	610	531,6	37,2	846,5	860	806,7	23,8
908,8	620	541,7	36,9	843,5	870	819,0	22,8
906,5	630	551,9	36,7	840,4	880	831,4	21,8
904,2	640	562,0	36,3	837,2	890	844,2	20,6
901,9	650	572,3	36,1	833,9	900	857,0	19.4
899,6	660	582,6	35,9	830,5	910	870,1	18,1
897,2	670	592,9	35,5	827,1	920	883,3	16,8
894,8	680	603,4	35,2	823,5	930	896,7	15,2
892,4	690	613,9	34,8	819,9	940	910,4	13,5
889,9	700	624,6	34,4	816,1	950	924,4	11,9
887,4	710	635,4	34,0	812,1	960	938,7	9,8
884,9	720	646,1	33,5	807,9	970	953,3	7,8
882,3	730	657,0	33,0	803,5	980	968,6	5,4
879,7	740	667,9	32,4	798,9	990	984,0	2,8
				794,0	1000	1000,0	0,0

NOTE SUR LE MOUVEMENT ROTATOIRE DE LA VEINE LIQUIDE;

Par M. G. MAGNUS.

Il y a quelque temps, M. Perrot a communiqué à l'Académie (1) que, pendant l'écoulement d'un liquide par un trou circulaire, percé en mince paroi au fond et au centre d'un baquet, les poussières flottantes à la surface tournent en spirale quand elles arrivent près du centre d'écoulement, et que leur mouvement, vu des bords du baquet, est toujours à droite. M. Perrot prétend que cette expérience peut servir pour démontrer la rotation de la terre autour de son axe, et qu'elle peut être ajoutée aux brillantes expériences de M. Foucault.

Si M. Perrot avait eu connaissance de mes recherches hydrauliques, je suis sûr qu'il se serait aperçu que des causes imperceptibles font changer le sens de la rotation.

Mais dans une Note qui se trouve dans les *Annales de Chimie et Physique* (2), M. Laroque a cru nécessaire de faire des expériences pour décider, c'est ainsi qu'il s'exprime, entre M. Perrot et moi. Je ne peux pas inspirer à M. Laroque de la confiance pour mes expériences, mais je ne peux pas non plus permettre qu'il les traite d'une manière qui les rend suspectes. Au lieu de trouver dans mes recherches hydrauliques la preuve que la veine devient irrégulière par des causes presque imperceptibles et qu'elle prend

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 637.

(2) T. LXI, p. 345.

un mouvement gyratoire tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, M. Laroque dirige son attaque contre le § 37, dans lequel il ne s'agissait que de motiver l'emploi d'un appareil, formé de quatre plaques en tôle, pour empêcher la rotation de l'eau. M. Verdet, dans son extrait très-clair et très-complet de mon Mémoire, n'a pas traduit ce paragraphe. C'est pourquoi M. Laroque trouve nécessaire d'en donner le texte, dans lequel il a traduit le mot *résultante* par *cause*, et s'est permis d'autres changements qui lui convenaient. Pour ses expériences, M. Laroque a employé un vase cylindrique de 50 centimètres de hauteur sur 80 centimètres de diamètre, dont le fond était disposé à la manière de celui dont je me suis servi pour mes recherches hydrauliques et muni d'un orifice circulaire de 1 centimètre de diamètre, percé en mince paroi. Il a rempli ce vase jusqu'à une hauteur de 15 à 20 centimètres au-dessus du fond, et a fait commencer l'écoulement à l'instant où les molécules de la surface ont paru posséder une immobilité complète. Dans ce cas, il a trouvé que les parcelles flottant au-dessus de l'orifice prennent, peu de temps après que l'écoulement a commencé, un mouvement gyratoire de même sens que celui qu'avait obtenu le liquide en le versant dans le vase. On ne conçoit pas pourquoi M. Laroque fait mention de ces expériences, qui ne prouvent rien, si ce n'est qu'il n'a pas laissé assez de temps au liquide de prendre un état de repos complet. Mais il a fait encore une autre expérience, dans laquelle il a laissé l'eau pendant dix-sept heures dans le vase avant que l'écoulement commençât. Alors il n'a observé un mouvement gyratoire qu'à partir de l'instant où la charge a été réduite à 3 centimètres.

Ainsi M. Laroque a lui-même observé un mouvement gyratoire, en laissant le liquide pendant dix-sept heures en repos avant de faire commencer l'écoulement, et pour-

tant il fait de ces observations la conclusion qui suit :

« Pendant les expériences de M. Magnus et de M. Perrot, où l'on a remarqué un mouvement de rotation de la masse liquide, d'abord sensible à la surface et au-dessus de l'orifice, et peu d'instants après que l'écoulement avait commencé, ce mouvement existait dans la masse liquide avant l'écoulement. »

Il n'est point agréable de répondre à une publication qui contient de telles conclusions, et je l'aurais certainement laissée sans réponse si elle n'avait pas paru avec une certaine prétention dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

M. Laroque a fait une deuxième série d'expériences dans laquelle l'écoulement a commencé vingt-quatre heures après le remplissage terminé : il n'a jamais vu les parcelles flottantes sur le liquide se mettre en mouvement de la circonférence vers le centre ; mais, après que la couche liquide a été réduite à une épaisseur de 2 centimètres environ, il a vu les flottants au-dessus de l'orifice prendre un mouvement gyratoire. De ces expériences, M. Laroque déduit la conclusion suivante :

« Lorsqu'un liquide s'écoule par un orifice circulaire en mince paroi, placé au centre du fond horizontal d'un vase cylindrique, s'il existe près de l'orifice des obstacles qui modifient la convergence rectiligne des molécules vers le centre de l'orifice dans les plans diamétraux, il peut en résulter un mouvement gyratoire qui modifie d'une manière sensible la constitution physique de la veine liquide. Mais ce mouvement ne se propage qu'à une très-petite distance de l'orifice, et il ne parvient pas à s'élever de proche en proche jusqu'à la surface du liquide, tant que la charge dépasse 1 décimètre environ, ni dans aucun cas à se communiquer à toute la masse liquide. »

M. Laroque n'a pas fait d'expériences avec d'autres

orifices. C'est pourquoi il ne peut pas dire jusqu'à quelle hauteur le mouvement gyratoire se propage. S'il eût employé des orifices plus petits ou plus grands, non-seulement circulaires, mais de formes différentes, s'il eût employé des obstacles près de l'orifice, il aurait obtenu des résultats très-différents.

Dans une troisième série d'expériences de M. Laroque, le disque circulaire, percé de l'orifice en mince paroi plane, a été remplacé par un disque sur lequel étaient soudés quatre fils métalliques contournés en spirale. Cet arrangement fait croire que M. Laroque ignore que le mouvement des parties d'eau qui dépassent le bord de l'orifice ne dépend que du mouvement qu'ils ont eu immédiatement avant d'arriver à ce bord, et qu'il est indépendant de leur mouvement loin de ce bord dans l'intérieur du liquide. Si M. Laroque avait bien voulu réfléchir à ce que j'ai dit des obstacles placés près du bord de l'orifice, il aurait pu réussir à construire des spirales droites qui auraient, selon leur construction, produit un mouvement gyratoire, ou bien à gauche ou à droite, de même que des spirales gauches qui auraient produit un mouvement gyratoire à droite ou à gauche.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur les acides fumarique et maléique, et leurs rapports avec l'acide succinique; par M. A. Kekulé (1).

On sait que l'acide malique perd de l'eau lorsqu'on le chauffe et se transforme en deux acides isomériques, l'acide fumarique et l'acide maléique. On pourrait envisager ces deux acides ou au moins l'un d'eux comme offrant avec l'acide malique les mêmes relations que l'acide métaphosphorique avec l'acide phosphorique ordinaire.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^4\mathrm{H}^3\Theta^2)''' \\ \mathrm{H}^3\end{matrix}\right\}\Theta^3}_{\text{Acide malique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^4\mathrm{H}^3\Theta^2)''' \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta^2}_{\text{Acide fumarique.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(\mathrm{P}\Theta)''' \\ \mathrm{H}^3\end{matrix}\right\}\Theta^3}_{\text{Acide phosphorique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(\mathrm{P}\Theta)''' \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta^2.}_{\text{Acide métaphosphorique.}}$$

Mais d'après cette manière de voir, l'acide fumarique ne

---

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2e série, t. XI, n° 1. Janvier 1861.

pourrait être que monobasique; car il ne renfermerait qu'un seul atome d'hydrogène typique. Or l'expérience montre qu'il est bibasique. On est donc obligé d'admettre que des 2 atomes d'oxygène que l'acide malique a perdus sous forme d'eau, 1 atome a été enlevé au radical. D'après cela on pourrait représenter l'acide fumarique par la formule

$$\left.\begin{matrix}(\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^2)''\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2.$$

L'acide maléique bibasique serait représenté par la même formule. Cette formule exprime la composition des éthers et des sels de ces acides : elle rend compte de la formation du chlorure et de la fumaramide; elle explique comment il se fait que les 2 atomes d'hydrogène typique peuvent être échangés avec une égale facilité contre des métaux, mais elle exclut l'acide fumarique du nombre des combinaisons dérivant directement des alcools, et qui ont été réunis précédemment dans un tableau (1). L'acide fumarique renferme 2 atomes d'hydrogène de moins qu'il ne devrait en contenir d'après le principe de la transformation des radicaux qui sert de base aux idées émises dans ce tableau. Il fait partie de ce groupe assez nombreux de corps auquel appartiennent l'alcool acrylique et ses dérivés, l'acide acrylique et ses homologues. Les termes de cette série se distinguent de ceux qui figurent dans le tableau par 2 atomes d'hydrogène qu'ils renferment en moins.

L'acide fumarique qui fait partie de l'une des séries correspond à l'acide succinique que comprend l'autre série.

Or, comme on a montré dans ces derniers temps que l'acide succinique peut être converti en acide malique et en acide tartrique, il a paru intéressant de rechercher si

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 126.

l'acide fumarique, par une transformation analogue, pourrait être converti en deux acides qui se distingueraient de l'acide malique et de l'acide citrique par 2 atomes d'hydrogène qu'ils renfermeraient en moins.

Les expériences tentées à ce sujet ont démontré qu'il n'en est pas ainsi, mais que l'acide fumarique peut être converti très-facilement en acide succinique ou en un de ses dérivés.

Acide fumarique. — Lorsqu'on met cet acide en contact avec du brome et de l'eau, il ne se passe pas de réaction à froid. Mais lorsqu'on chauffe le tout pendant quelques minutes, dans un tube fermé, à 100°, la couleur du brome disparaît, et il se sépare une substance blanche cristalline qui n'est autre chose que l'acide dibromosuccinique. Il se forme à peine, comme produit secondaire, des traces d'acide bromhydrique, de bromoforme et d'acide carbonique.

L'acide dibromosuccinique ainsi obtenu présente exactement la composition et les propriétés de celui que l'on obtient avec l'acide succinique lui-même (1).

La formation de cet acide dans les conditions qui viennent d'être indiquées est un fait digne d'intérêt.

En effet, tandis que l'action du brome sur les matières organiques donne naissance, en général, à des produits de substitution, nous voyons ici le brome se combiner directement à l'acide fumarique, pour former le produit de substitution d'un autre corps. L'acide fumarique est le premier acide qui puisse se combiner directement au brome, et l'on sait d'ailleurs qu'il n'existe qu'un petit nombre de substances organiques, telles que certains carbures d'hydrogène, quelques bases phosphorées et le chloroxéthose qui jouissent de cette propriété.

---

(1) Perkin et Duppa, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 234.

L'acide fumarique paraît même pouvoir se combiner avec l'acide bromhydrique pour former de l'acide monobromosuccinique; mais la combinaison s'effectue lentement et exige une température de 120°.

Rien n'est plus aisé, au contraire, que de transformer l'acide fumarique en acide succinique, soit en chauffant le premier acide avec de l'acide iodhydrique, soit en le soumettant à l'action de l'hydrogène naissant. Pour appliquer ce dernier moyen, il suffit de mettre en contact pendant quelques heures une solution d'acide fumarique avec de l'amalgame de sodium. Cet acide se convertit alors entièrement en acide succinique.

Les transformations qui viennent d'être indiquées sont exprimées par les équations suivantes :

$$\underbrace{\mathrm{C^4H^4O^4}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{fumarique.}}} + \mathrm{Br^2} = \underbrace{\mathrm{C^4H^4Br^2O^4}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{dibromosuccinique.}}},$$

$$\underbrace{\mathrm{C^4H^4O^4}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{fumarique.}}} + \mathrm{HBr} = \underbrace{\mathrm{C^4H^5BrO^4}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{monobromosuc-}\\ \text{cinique.}}},$$

$$\underbrace{\mathrm{C^4H^4O^4}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{fumarique.}}} + \mathrm{H^2} = \underbrace{\mathrm{C^4H^6O^4}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{succinique.}}}.$$

La dernière de ces réactions offre un grand intérêt; car les additions directes d'hydrogène sont plus rares encore que les additions de brome.

Acide maléique. — Cet acide se comporte avec le brome et l'eau exactement comme son isomère l'acide fumarique. Il se convertit en acide dibromosuccinique. Seulement il

paraît se former dans cette réaction plus d'acide bromhydrique que dans la réaction correspondante avec l'acide fumarique, et en outre un autre acide beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide dibromosuccinique.

Soumise à l'action de l'amalgame de sodium, la solution d'acide maléique se convertit, aussi facilement que l'acide fumarique, en acide succinique. Avec l'acide iodhydrique, l'acide malique se comporte différemment. Avant de se transformer en acide succinique, il se convertit d'abord en acide fumarique. Avec l'acide bromhydrique, il se comporte de même.

En terminant, l'auteur expose les considérations théoriques suivantes qui lui semblent découler des faits qu'il a observés.

Lorsqu'on compare les formules empiriques d'un grand nombre de corps, on découvre des relations analogues à celles qui existent entre les acides fumarique et maléique, et l'acide succinique.

	— H^2		
Alcool éthylique	C^2H^6O	C^2H^4O	oxyde d'éthylène (aldéhyde
Alcool propylique	C^3H^8O	C^3H^6O	alcool allylique,
Aldéhyde propylique	C^3H^6O	C^3H^4O	acroléine,
Acide propionique	$C^3H^6O^2$	$C^3H^4O^2$	acide acroléique,
Acide stéarique	$C^{18}H^{36}O^2$	$C^{18}H^{34}O^2$	acide oléique,
Éthylène	C^2H^4	C^2H^2	acétylène,
Hydrure d'éthyle	C^2H^6	C^2H^4	éthylène,
Acide succinique	$C^4H^6O^4$	$C^4H^4O^4$	acide fumarique.

On peut poursuivre plus loin l'analogie qui existe entre l'éthylène et l'acide fumarique. En effet, la comparaison des deux séries de réactions suivantes dévoile non-seulement

des analogies de formules, mais encore, dans la majeure partie des cas, des analogies réelles dans les faits.

$Ȼ^2H^6Θ - H^2Θ = Ȼ^2H^4$	$Ȼ^4H^6Θ^5 - H^2Θ = Ȼ^4H^4Θ^4$
Alcool. — Éthylène.	Acide malique. — Acide fumarique.
$Ȼ^2H^4 + Br^2 = Ȼ^2H^4Br^2$	$Ȼ^4H^4Θ^4 + Br^2 = Ȼ^4H^4Br^2Θ^4$
Éthylène. — Bromure d'éthylène.	Acide fumarique. — Acide dibromosuccinique.
$Ȼ^2H^4 + HBr = Ȼ^2H^5Br$	$Ȼ^4H^4Θ^4 + BrH = Ȼ^4H^5BrΘ^4$
Éthylène. — Bromure d'éthyle.	Acide monobromosuccinique.
$Ȼ^2H^4 + 2HΘ = Ȼ^2H^6Θ^2$	$Ȼ^4H^4Θ^4 + 2HΘ = Ȼ^4H^6Θ^6$
Éthylène. — Glycol.	Acide tartrique.

On pourrait dire que l'acide fumarique est à l'acide malique ce que l'éthylène est à l'alcool, que l'acide fumarique est à l'acide dibromosuccinique ce que l'éthylène est au bromure d'éthylène, etc. Dans cet ordre d'idées l'acide tartrique serait à l'acide fumarique ce que le glycol est à l'éthylène. Et, en effet, lorsqu'on fait réagir le bromure d'acide fumarique (l'acide dibromosuccinique) sur l'oxyde d'argent, on obtient de l'acide tartrique, de même qu'on obtient du glycol ou son acétate en faisant réagir du bromure d'éthylène sur l'acétate d'argent.

En ce qui concerne les propriétés et les fonctions chimiques des substances mises en parallèle, on constate des différences très-remarquables : c'est que les unes ne renferment pas d'oxygène et que les autres en sont très-riches. Néanmoins une analogie dans les réactions ne peut pas être mise

en doute. Cette analogie existe quoiqu'il soit difficile de l'exprimer par des formules rationnelles, preuve évidente que ces dernières, quelque bonnes quelles soient, ne sauraient suffire à exprimer *toutes* les analogies.

Ainsi qu'on l'a fait remarquer plus haut, l'acide fumarique se trouve vis-à-vis de l'acide succinique dans les mêmes relations que l'alcool allylique vis-à-vis de l'alcool propylique, que l'acide acrylique vis-à-vis de l'acide propionique, que l'acide oléique vis-à-vis de l'acide stéarique. On a en effet :

Ac. succinique $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 - H^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^2O^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$ acide fumarique,

Alc. propylique $\left.\begin{matrix}C^3H^7\\ H\end{matrix}\right\}O - H^2 = \left.\begin{matrix}C^3H^5\\ H\end{matrix}\right\}O$ alcool allylique,

Ac. propionique $\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\ H\end{matrix}\right\}O - H^2 = \left.\begin{matrix}C^3H^3O\\ H\end{matrix}\right\}O$ acide acrylique,

Ac. stéarique $\left.\begin{matrix}C^{18}H^3O^5\\ H\end{matrix}\right\}O - H^2 = \left.\begin{matrix}C^{18}H^{33}O^2\\ H\end{matrix}\right\}O$ ac. oléique.

Ces formules typiques font voir que la différence de composition réside dans les groupes qui ne sont pas attaqués sous l'influence d'un grand nombre de réactifs, c'est-à-dire dans les radicaux. On peut espérer que les mêmes réactions qui permettent de convertir l'acide fumarique en acide succinique pourront être mises à profit pour la transformation de l'alcool allylique en alcool propylique, et de l'acide acrylique en acide propionique.

Sur le benzile; par M. Zinin (1),

M. Zinin s'est assuré que le benzile $C^{14}H^{10}O^{2}$ peut être transformé de nouveau en benzoïne $C^{14}H^{12}O^{2}$ par l'action de l'hydrogène. Pour effectuer cette transformation on opère de la manière suivante :

On dissout 1 partie de benzile dans 6 parties d'acide acétique d'une densité de 1,065, et on fait bouillir la liqueur avec 1 à 2 parties de limaille de fer. De fines aiguilles de benzoïne se séparent alors en telle quantité, que la liqueur se prend en masse. En faisant cristalliser le produit dans l'alcool, on l'obtient parfaitement pur. On arrive au même résultat en dissolvant 1 partie de benzile dans 4 parties d'alcool à 85 pour 100 et en ajoutant à cette solution 1 partie de zinc granulé et puis, en petites portions, 1 partie d'acide chlorhydrique concentré. Les deux réactions s'accomplissent avec une égale netteté, et l'on obtient la quantité de benzoïne correspondant à la quantité de benzile employée.

Lorsqu'on soumet le benzile à l'action du perchlorure de phosphore, il se forme du chloroxyde de phosphore et un produit chloré $C^{14}H^{10}OCl^{2}$ qui représente du benzile dans lequel la moitié de l'oxygène a été remplacée par une équivalente de chlore. L'équation suivante représente la réaction qui donne naissance à ce corps :

$$C^{14}H^{10}O^{2} + PCl^{5} = C^{15}H^{10}OCl^{2} + POCl^{3}.$$

L'éther froid dissout son volume de chlorobenzile, l'éther chaud en prend davantage. En soumettant la solution éthé-

---

(1) *Bulletin de Saint-Pétersbourg*, t. III, p. 68.

rée à l'évaporation spontanée, on obtient de grands prismes rhomboïdaux transparents et incolores. La solution éthérée chaude laisse déposer par le refroidissement des cristaux fins qui offrent l'aspect de tables rhomboïdales.

Le chlorobenzile est moins facilement soluble dans l'alcool que dans l'éther. 1 partie de chlorobenzile se dissout dans 10 parties d'alcool froid à 83 pour 100. A chaud, l'alcool en dissout son poids. Le chlorobenzile, insoluble dans l'eau, fond sous ce liquide à 71°, et se maintient souvent liquide après le refroidissement.

Fondu à l'air, il commence à cristalliser à 65° en grandes tables rhomboïdales. Il se décompose par la distillation, et donne un produit liquide qui renferme du chlorure de benzoyle.

Lorsqu'on fait bouillir le chlorobenzile avec de l'acide nitrique, il se dégage beaucoup de vapeurs rouges, et lorsqu'on ajoute de l'eau il se précipite du benzile pur. Cette réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^{14}H^{10}OCl^{2} + AzO^{3}H = C^{14}H^{10}O^{2} + AzO^{2}Cl^{2}H.$$

Une solution alcoolique de nitrate d'argent fait éprouver au chlorobenzile la même transformation.

La potasse alcoolique décompose le chlorobenzile en acide benzoïque et en essence d'amandes amères selon l'équation

$$\begin{aligned} &C^{14}H^{10}OCl^{2} + 3KHO \\ &= C^{7}H^{6}O + C^{7}H^{5}KO^{2} + 2KCl + H^{2}O. \end{aligned}$$

L'ammoniaque aqueuse ne réagit pas sur le benzile; avec l'alcool ammoniacal la réaction est difficile et compliquée.

Sur l'acide leucique et sur quelques-uns de ses sels; par M. P. Waage (1).

L'acide leucique a été découvert par M. Strecker, qui l'a obtenu en faisant réagir l'acide nitreux sur la leucine. M. Gössmann l'a préparé en traitant une solution alcaline de leucine par le chlore.

La matière première de ces recherches, la leucine, a été préparée d'après le procédé de MM. Hinterberger et Schwanert (2). Pour la convertir en acide leucique, on l'a dissoute dans l'eau bouillante acidulée d'acide nitrique, et on a dirigé de l'acide nitreux dans la solution aussi longtemps qu'on a observé un dégagement d'azote. La liqueur s'est ainsi colorée en brun, et a laissé séparer petit à petit des flocons bruns. Après le refroidissement, elle a été agitée à plusieurs reprises avec l'éther, et les solutions éthérées ont été évaporées au bain-marie. Il est resté une masse brune oléagineuse non miscible à l'eau, et qui, au bout de quelque temps, s'est convertie en une masse cristalline rayonnée.

La solution aqueuse, séparée de l'éther, a laissé après l'évaporation une quantité considérable d'acide nitroleucique.

Pour purifier l'acide leucique brut, on le convertit en sel de zinc. A cet effet, on dissout l'acide dans une grande quantité d'eau, et l'on mêle la liqueur bouillante avec une solution aqueuse d'acétate de zinc : il se forme un

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 295 (nouvelle série, t. XLII); juin 1861.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 501; 1858.

précipité que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau; on le purifie en le dissolvant dans l'alcool bouillant. Décomposé par l'hydrogène sulfuré, ce sel fournit de l'acide leucique qui cristallise en aiguilles incolores, lorsqu'on abandonne pendant quelque temps sa solution aqueuse évaporée à consistance de sirop. On obtient des cristaux différents en décomposant par l'hydrogène sulfuré le sel de zinc délayé dans l'alcool. Les cristaux sont alors durs et cassants et se présentent sous la loupe comme des prismes rhomboïdaux.

L'acide leucique fond à 73°. Par le refroidissement, il se prend quelquefois en masse à quelques degrés au-dessous du point de fusion. D'autrefois il se maintient encore liquide à 0°. Sa saveur est amère, sa réaction fortement acide. Il se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Sa composition est exprimée par la formule

$$\mathrm{C^6 H^{12} O^3}.$$

Lorsqu'on chauffe l'acide leucique vers 100°, il se volatilise sensiblement sans subir de décomposition. Lorsqu'on le dépose sur un verre de montre et qu'on chauffe celui-ci au bain-marie, ses parois se recouvrent d'un lacis de cristaux d'acide sublimé. Ces cristaux se dissolvent facilement dans l'eau en laissant toutefois quelques flocons qui constituent probablement l'anhydride de l'acide leucique. Il reste sur le verre une masse sirupeuse qui ne se dissout dans l'eau qu'après une ébullition prolongée, mais qui est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cette masse est probablement l'acide leucique anhydre. Une expérience directe a d'ailleurs montré que l'acide leucique perd de l'eau lorsqu'on le chauffe. Mais il n'a pas été possible de déterminer si le produit qui reste correspond à l'acide lactique anhydre de M. Pelouze ou à la lactide.

Les sels de l'acide leucique se distinguent des lactates par leur solubilité moins grande dans l'eau, plus grande dans l'alcool. Le leucate de baryte est anhydre. Celui de zinc cristallise en petites paillettes brillantes, soyeuses, légères. Il se dissout dans 300 parties d'eau à 16° et dans 204 parties d'eau bouillante Il est plus soluble dans l'alcool. Il renferme $C^6H^{11}ZnO^3 + \frac{1}{2}H^2O$.

Le leucate de cuivre $C^6H^{11}CuO^3$ se dépose sous forme d'un précipité vert floconneux lorsqu'on ajoute de l'acétate de cuivre à une solution d'acide leucique. Lorsqu'il s'est déposé du sein de l'alcool bouillant, il se présente sous forme de belles paillettes blanc-bleuâtre, très-volumineuses.

Le leucate d'argent $C^6H^{11}AgO^3$ peut être dissous dans l'eau bouillante, d'où il cristallise par le refroidissement.

Sur la solanine et ses produits de dédoublement; par MM. C. Zwenger et A. Kind (1).

La solanine qui fait l'objet de ces recherches a été extraite des germes de pommes de terre selon la méthode indiquée par M. Reuling.

Les germes frais, convenablement divisés, sont épuisés par l'eau bouillante faiblement acidulée par l'acide sulfurique et la décoction est traitée à chaud par l'ammoniaque. La solanine se précipite rapidement avec une cer-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXVIII, p. 129. (Nouvelle série, t. XLII, mai 1861.)

taine quantité de phosphate de chaux. Le précipité est recueilli, séché et épuisé par l'alcool bouillant. Par le refroidissement la solution alcoolique laisse déposer la solanine presque complétement. On la purifie par trois ou quatre cristallisations dans l'alcool. On reconnaît qu'elle est pure à ce caractère qu'elle se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique froid et moyennement concentré. Dans cette préparation il est essentiel de n'employer que des germes de pommes de terre frais et courts.

La solanine se dissout difficilement dans l'alcool froid, plus facilement dans l'alcool bouillant. Elle se dépose du sein de la solution alcoolique chaude en aiguilles très-fines, incolores, soyeuses, qui apparaissent sous le microscope en prismes rectangulaires droits. La solanine est presque insoluble dans l'eau et dans l'éther. Elle possède une saveur faiblement amère. Elle ne fond qu'à 235°, en se colorant en jaune. Par le refroidissement le liquide se prend en une masse amorphe. Lorsqu'on l'expose à une plus forte chaleur, la solanine se décompose, répand une odeur de caramel et donne un sublimé de solanidine. Par la distillation sèche elle donne une masse épaisse, acide, qui, indépendamment de produits empyreumatiques, tient en suspension de la soladinine. La solanine n'éprouve aucune décomposition lorsqu'on la chauffe avec de la potasse caustique. Elle réduit à l'ébullition le nitrate d'argent et le chlorure d'or, mais elle ne précipite pas une solution alcaline d'oxyde cuivrique. Elle possède une réaction alcaline extrêmement faible. Elle se dissout facilement dans les acides étendus et forme avec eux des sels neutres ou acides, ordinairement amorphes. Les sels neutres possèdent une réaction faiblement acide, une saveur amère et brûlante. Ils se dissolvent facilement dans l'alcool et dans une petite quantité d'eau. Une grande quantité d'eau les décompose

surtout à chaud en produisant un précipité blanc, floconneux, de solanine. Seul le sulfate acide de solanine est inaltérable par l'eau, même bouillante.

L'acide nitrique concentré dissout la solanine à froid en formant une liqueur incolore; mais au bout de peu de temps la solution prend une coloration pourpre magnifique, qui disparaît bientôt.

La solanine est facilement dédoublée à chaud par les acides sulfurique et chlorhydrique étendus et ajoutés en excès. Il se forme dans cette circonstance un sel de solanidine à peine soluble dans les acides étendus et qui se sépare à l'état cristallin, tandis que du sucre reste en dissolution. Cette décomposition s'opère même à froid, de telle sorte qu'une solution sulfurique ou chlorhydrique de solanine, parfaitement limpide, laisse déposer au bout de quelque temps un précipité floconneux volumineux, qui constitue, non pas un sel de solanidine, mais les sels de deux nouveaux alcaloïdes. Dans ce cas encore le sucre reste en dissolution.

La solanine est azotée. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{86}H^{70}AzO^{32}.$$

On a examiné les sels de solanine suivants :

Chlorhydrate de solanine. — Corps gélatineux obtenu en dissolvant la solanine dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique et en précipitant la solution alcoolique par l'éther. Ce sel forme avec le chlorure de platine un sel double qui constitue un précipité jaune floconneux insoluble dans l'éther et renfermant

$$C^{86}H^{70}AzO^{32}, HCl, PtCl^{2}.$$

Le sulfate acide de solanine, obtenu, comme le chlorhydrate, en précipitant la solution alcoolique par l'éther, constitue à l'état sec une masse blanche amorphe fortement acide, et qui renferme $C^{86}H^{70}AzO^{32}, 2HO, 2SO^3$.

Le sulfate neutre de solanine reste, après l'évaporation de sa solution aqueuse dans le vide, sous forme d'une masse incolore transparente, gommeuse, qui renferme

$$C^{80}H^{70}AzO^{32}, HO, SO^3.$$

L'oxalate de solanine forme des croûtes blanches cristallines, qui renferment probablement

$$2(C^{86}H^{70}AzO^{32}), C^4H^2O^8 + 14 Aq.$$

Solanidine. — On l'obtient facilement en dissolvant la solanine dans un excès d'acide sulfurique très-étendu et en faisant bouillir la solution jusqu'à ce qu'elle prenne une couleur jaune et qu'elle commence à se troubler. Par le refroidissement le sulfate de solanidine se sépare, pour la plus grande partie, sous forme d'une poudre blanche cristalline. Si l'on chauffait au delà du point indiqué, le sulfate de solanidine se déposerait sous forme d'une masse résineuse molle, mais qui, arrosée d'eau froide, reprendrait une texture cristalline. Les cristaux de sulfate de solanidine sont dissous dans l'alcool étendu, et la solution est décomposée à chaud par le carbonate de baryte. Le précipité renferme indépendamment du sulfate et de l'excès de carbonate de baryte, la solanidine qu'on obtient en épuisant par l'alcool absolu bouillant le précipité séché à l'air.

La solution filtrée chaude laisse déposer par le refroidis-

sement des cristaux blancs de solanidine. On les purifie en les dissolvant à froid dans l'éther et en abandonnant la solution à l'évaporation spontanée. Au besoin on répète ce traitement plusieurs fois.

A l'acide sulfurique on peut substituer avec avantage, dans cette préparation, de l'acide chlorhydrique étendu : le chlorhydrate de solanidine, moins soluble que le sulfate, se dépose facilement et complétement et peut être purifié par solution dans l'alcool et précipitation par l'éther. En dissolvant le chlorhydrate cristallisé dans l'alcool faible et en précipitant par l'ammoniaque, on obtient un précipité gélatineux, qu'on fait cristalliser dans l'alcool et finalement dans l'éther.

La solanidine se dissout facilement dans l'alcool concentré chaud et dans l'éther même froid. L'eau bouillante n'en dissout que de très-petites quantités. Les solutions alcoolique et éthérée la laissent déposer en aiguilles incolores longues, très-fines et très-soyeuses. Par une évaporation plus lente elle se dépose quelquefois en cristaux plus volumineux qui apparaissent sous la loupe en prismes quadrilatères. La solution alcoolique de soladinine possède une saveur amère et un peu astringente. La solanidine est inaltérable à 100°. Elle fond au-dessus de 200°. Chauffée au delà de son point de fusion elle se sublime surtout dans un courant d'air. Elle n'éprouve aucune altération lorsqu'on la fait bouillir avec la potasse caustique. Elle ne réduit ni le nitrate d'argent ni le chlorure d'or, ni les solutions alcalines d'oxyde cuivrique.

L'acide sulfurique concentré colore la solanidine en rouge, et la dissout peu à peu en formant une solution rouge qui renferme deux nouveaux alcaloïdes ; ceux-ci peuvent être précipités par l'eau.

La solanidine possède une réaction alcaline un peu plus prononcée que celle de la solanine. Elle forme avec les

acides des sels neutres et acides qui, en général, cristallisent bien. Les sels neutres possèdent une réaction neutre ou à peine acide, une saveur fortement amère et astringente, et se distinguent par leur faible solubilité dans l'eau et dans les acides.

Les analyses de la solanidine et de ses sels conduisent pour cette base à la formule

$$C^{50}H^{40}AzO^{2}.$$

En neutralisant par le carbonate de baryte la liqueur acide d'où la solanidine s'était déposée et en évaporant au bain-marie la liqueur filtrée, on obtient un résidu d'où l'eau froide extrait du glucose. On a obtenu ce corps à l'état cristallisé avec tous les caractères et la composition du glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$.

La solanidine et le glucose sont les seuls produits de dédoublement de la solanine sous l'influence des acides, dédoublement qu'on peut exprimer par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{86}H^{70}AzO^{32}}_{\text{Solanine.}} + 6\,HO = \underbrace{C^{50}H^{40}AzO^{2}}_{\text{Solanidine.}} + 3\,(C^{12}H^{12}O^{12}).$$

Il résulte de ce qui précède que les alcaloïdes possèdent, comme d'autres corps, la propriété de former des combinaisons conjuguées avec le glucose, c'est-à-dire de véritables glucosides. En conséquence, il n'est pas impossible que quelques-uns des alcaloïdes que nous connaissons soient des produits de dédoublement de gluco-alcaloïdes analogues à la solanine et encore inconnus.

Sur les acides de la résine de benjoin; par MM. H. Kolbe et E. Lautemann (1).

Les auteurs ont annoncé, il y a quelque temps (2), avoir retiré de différentes sortes de benjoin, et particulièrement du benjoin amygdalin de Sumatra, un acide particulier différent de l'acide benzoïque et qu'ils ont supposé identique avec l'acide alphatoluique obtenu par MM. Möller et Strecker comme un produit de dédoublement de l'acide vulpique (3).

Ayant repris leurs expériences à ce sujet, les auteurs ont reconnu que l'acide en question présente en effet des caractères différents de ceux de l'acide benzoïque. Ses cristaux sont irréguliers et son point de fusion est situé à 94°. Toutefois il ne constitue pas un produit homogène, et, soit par des précipitations fractionnées, soit par des cristallisations fractionnées, on peut le dédoubler en acide cinnamique $C^{18} H^8 O^4$ et en acide benzoïque $C^{14} H^6 O^4$. Les auteurs ont reconnu qu'un mélange d'acide cinnamique et d'acide benzoïque fait dans la proportion de 1 équivalent du premier et de 2 équivalents du second présente, en effet, les caractères de l'acide dont il s'agit et notamment le point de fusion 94°. L'essence d'amandes amères obtenue par l'action des réactifs oxydants sur l'acide en question doit son origine à l'acide cinnamique. Aussi, pour s'assurer si un benjoin renferme de l'acide cinna-

(1) *Zeitschift fur Chemie und Pharmacie*, 4e année, 1861; t. XIII, p. 415.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 364.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 468.

mique, suffit-il d'en faire bouillir un échantillon avec un lait de chaux, de traiter la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique et d'y ajouter du permanganate de potasse. L'odeur de l'essence d'amandes amères, si elle se développe, indique la présence de l'acide cinnamique.

RECHERCHES SUR PLUSIEURS PHÉNOMÈNES RELATIFS A LA POLARISATION DE LA LUMIÈRE;

PAR M. H. FIZEAU.

Première partie, lue à l'Académie des Sciences le 18 février 1861.

On a remarqué depuis longtemps que lorsqu'on reçoit un rayon de lumière sur un miroir dont la surface, au lieu d'être parfaitement unie, porte des sillons tracés par une pointe fine, la réflexion de la lumière ne se fait pas avec la même simplicité sur la surface rayée que sur la surface unie. On observe bien toujours un rayon réfléchi régulièrement suivant les lois connues, mais on remarque en outre qu'une portion considérable de lumière est renvoyée dans des directions différentes, qui peuvent même s'éloigner beaucoup de celle du rayon réfléchi régulièrement. On peut citer comme exemple de ce genre d'effets, les reflets remarquables que l'on donne souvent dans les arts aux surfaces de divers métaux, comme le laiton, l'acier, etc., et l'on sait que ces jeux de lumière s'obtiennent simplement en pressant sur la surface métallique et faisant mouvoir suivant une direction toujours la même, un corps recouvert d'émeri, dont les particules anguleuses et fort dures tracent dans leur mouvement sur le métal de petits sillons ou tailles parallèles. On a lieu d'être surpris lorsqu'on fait attention à l'intensité des rayons lumineux que les surfaces polies de cette manière reflètent dans des directions autres que celle de la réflexion régulière, et l'on s'accorde généralement à rapporter cet effet, à la fois à des réflexions sur les bords diversement inclinés des sillons, et aussi à la diffraction produite par leur ensemble, qui peut être considéré

comme un réseau irrégulier, donnant à la fois et superposés les phénomènes observés par Fraunhofer avec des réseaux simples de structures variées.

Or en étudiant, sous le rapport de la polarisation, la lumière émise dans ces circonstances, j'ai observé plusieurs phénomènes imprévus qui ont paru dignes d'attention à quelques-uns de nos savants confrères auxquels je me suis empressé de les communiquer, et qui, je crois, n'ont pas encore été signalés.

Plusieurs observateurs, parmi lesquels je citerai Fraunhofer, sir D. Brewster, Associé étranger de l'Académie, et plus récemment MM. Stokes, Holtzmann et Lorenz, ont déjà remarqué dans la lumière émise par les réseaux réguliers certains phénomènes de polarisation, mais ces phénomènes paraissent bien distincts de ceux que je vais rapporter.

Je suppose que sur une plaque métallique plane et parfaitement polie, d'argent par exemple, on ait tracé au moyen d'une pointe d'acier très-fine ou d'une pointe de diamant, un trait rectiligne, en prenant la précaution d'effleurer à peine la surface et de graduer la pression de sorte que la ligne tracée devienne de plus en plus ténue, et finisse par être imperceptible. Si l'on éclaire la plaque portant ce trait délié, dans une direction très-oblique, rasant la surface, et perpendiculaire à la direction du trait, celui-ci paraîtra lumineux dans toutes les directions, pourvu qu'elles soient comprises dans le plan commun de l'incidence et de la réflexion; mais il échappe à la vue dans ses parties les plus déliées, à cause de son extrême finesse. En plaçant alors la plaque toujours éclairée de la même manière sur le porte-objet d'un microscope, on peut apercevoir le trait beaucoup plus prolongé dans son extrémité la plus fine, et à mesure que l'on emploie des lentilles plus fortes, on distingue des parties du trait plus déliées encore.

Dans ces conditions, l'observation ayant lieu normalement à la plaque, si l'on place entre l'œil et l'oculaire du

microscope un prisme analyseur biréfringent, on reconnaît par les intensités différentes des deux images, ordinaire et extraordinaire, formées par le prisme, que la lumière émanée du trait brillant est manifestement polarisée; l'effet est surtout très-marqué dans la partie la plus déliée qui termine la ligne lumineuse, et le plan de la polarisation est parallèle à la direction de la ligne.

On a observé des traits différents tracés par des méthodes variées, et le résultat a toujours été le même, lorsque le trait était suffisamment délié.

On a remarqué de plus que le sens de la polarisation, toujours parallèle au trait à son extrémité la plus fine, est généralement opposé, c'est-à-dire perpendiculaire au trait dans certaines parties où celui-ci est plus large; enfin dans les parties d'une largeur plus grande encore, la lumière n'est plus polarisée d'un manière sensible.

Si l'on vient à faire varier l'angle sous lequel la lumière arrive sur la plaque, ainsi que la direction suivant laquelle on observe le trait lumineux, ce que l'on peut faire entre certaines limites déterminées par la forme du microscope, en inclinant diversement la plaque et déplaçant la source de lumière, on observe dans les phénomènes certaines particularités dont voici les principales :

La plaque étant observée normalement, comme dans le cas précédent, si on l'éclaire dans une direction moins oblique en rapprochant graduellement la source de lumière de l'oculaire, l'intensité de la polarisation s'affaiblit rapidement et devient bientôt insensible.

La plaque étant éclairée normalement et observée suivant une direction très-oblique, mais toujours normale à la direction du trait brillant, ce qui est l'opposé de la première disposition, les phénomènes restent sensiblement les mêmes, et l'extrémité la plus fine possède encore une polarisation parallèle à la direction du trait.

La plaque restant dans la même situation, si l'on relève

la source de lumière en la rapprochant le plus possible de l'oculaire, la plaque est alors éclairée obliquement, et observée obliquement aussi, dans une direction très-voisine de celle sous laquelle elle est éclairée. Dans ce cas, la polarisation du trait lumineux est beaucoup plus intense, et non-seulement l'extrémité la plus fine est polarisée parallèlement à sa direction, mais de plus la polarisation parallèle a gagné les parties plus larges où s'observait précédemment la polarisation opposée, et même une partie de la région plus large encore où la lumière n'était pas précédemment modifiée.

Après avoir constaté l'existence d'un pouvoir polarisant aussi prononcé dans les traits isolés tracés sur l'argent, on pouvait prévoir que cette propriété se manifesterait également en observant les stries innombrables qui se produisent sur les métaux lorsqu'on promène à leur surface un corps chargé d'une substance dure réduite en poudre très-fine, et dans ce cas le grand nombre des lignes brillantes devant compenser le faible éclat de chacune d'elles, on pouvait espérer que les phénomènes deviendraient visibles directement sans nécessiter l'emploi du microscope.

On a donc tracé sur une surface d'argent une bande striée de 2 centimètres de largeur, au moyen d'un morceau de liége chargé d'émeri très-fin (1) et guidé dans son mouvement rectiligne par une règle. La bande striée ainsi obtenue présente en effet des reflets éclatants qui reproduisent à la vue simple et d'une manière plus frappante, à cause de l'intensité de la lumière, les phénomènes de polarisation précédemment observés dans les traits isolés.

---

(1) L'émeri n° 40 des opticiens est très-convenable pour ces expériences; je me suis assuré que le diamètre moyen des grains est environ $\frac{1^{mm}}{200}$. L'émeri n° 20, le tripoli ordinaire et le rouge d'Angleterre peuvent également être employés avec succès.

Si l'on place la bande striée sous le microscope et qu'on l'éclaire obliquement, on observe des lignes brillantes innombrables d'éclats très-divers et de couleurs variées dues sans doute à des phénomènes accessoires d'interférence et de diffraction; presque toutes ces lignes sont polarisées à des degrés divers dans le sens de leur longueur, et quelques-unes généralement plus fortes présentent la polarisation opposée.

Au lieu de donner à la bande striée une forme rectiligne, on peut la tracer suivant un arc de cercle de 50 centimètres de rayon par exemple; dans ce cas il suffit de placer la plaque horizontalement et de l'éclairer par une bougie située à peu près au-dessus du centre du cercle et à une distance de la bande peu différente du rayon; il convient que la flamme soit à une hauteur telle, que la lumière tombe sur la plaque sous un angle de 60 à 80° à compter de la normale. Alors, en plaçant l'œil derrière la bougie et un peu à côté, et l'abritant par un petit écran de la lumière directe de la flamme voisine, on aperçoit la bande striée illuminée suivant l'arc entier qu'elle décrit, et la lumière qu'elle reflète peut être observée directement avec un analyseur qui l'éteint ou la fait briller tour à tour.

Au reste ces effets de polarisation ne paraissent pas subordonnés à la nature du métal dont la plaque est formée; à l'argent on a substitué l'or, le platine, le cuivre, l'acier, le laiton, le métal des miroirs, l'aluminium, l'étain, etc., et tous ces métaux, convenablement rayés, ont présenté les mêmes phénomènes, sans différences bien sensibles, si ce n'est sous le rapport de la coloration de la lumière polarisée par reflet.

Les métaux les moins colorés par eux-mêmes donnent des reflets teintés de jaune qui dans la direction rasante deviennent bronzés, tandis qu'avec les métaux qui ont une couleur propre très-marquée, les reflets possèdent des teintes où la couleur propre domine en général et quelque-

fois même est singulièrement exaltée, comme on peut l'observer avec l'or et le cuivre.

Je dois avertir ici que les bandes striées sur l'argent, le cuivre et quelques autres métaux sont surtout fort brillantes lorsqu'on vient de les préparer; au bout de quelques jours elles s'altèrent spontanément par l'effet des vapeurs accidentelles de l'air qui s'unissent au métal. L'or et le platine sont naturellement exempts de cet inconvénient.

Des substances autres que les métaux ont également présenté des phénomènes du même genre; mais alors les reflets sont si peu lumineux, que l'observation en est souvent incertaine; cependant la polarisation parallèle aux stries a pu être observée nettement sur une lame de fer spéculaire et sur une plaque d'obsidienne, que je devais l'une et l'autre à l'obligeance de notre confrère M. de Senarmont. Avec quelques précautions le phénomène a pu être aperçu sur le verre commun.

Enfin des groupes de raies tracées sur des surfaces d'argent et de cuivre ont été moulées avec de la cire noire, de la gomme laque et même avec le cuivre galvanoplastique; dans tous ces cas les empreintes ont présenté sensiblement les mêmes phénomènes que si leur surface avait été rayée directement.

Parmi les épreuves variées auxquelles on a soumis ce genre de phénomènes, je citerai encore le cas où un métal rayé, donnant nettement par reflet la polarisation parallèle aux raies, vient à être recouvert d'un vernis; dans ce cas la polarisation devient à peine sensible; résultat qui semble s'expliquer le plus naturellement par le changement de direction des rayons dû à la réfraction produite par le vernis, laquelle s'oppose à ce que le rayon incident et le rayon refleté fassent avec la surface du métal les angles convenables à la polarisation dont il s'agit. Et en effet en collant, avec du vernis, de la térébenthine, ou du baume du Canada, des verres diversement taillés, sur une plaque rayée, on voit la pola-

risation reparaître au sein de ces substances plus réfringentes, toutes les fois que les directions des rayons sont bien celles où le phénomène se produit dans l'air. Or on sait que la plupart des instruments construits en laiton, en cuivre ou en bronze, auxquels on est dans l'usage de donner des reflets brillants par le polissage, sont ordinairement recouverts d'un vernis destiné à conserver l'éclat du métal; il ne faut donc pas s'étonner si ces reflets souvent si éclatants ne présentent pas de polarisation bien sensible. Lorsque ces surfaces n'ont pas été vernies et de plus lorsqu'elles n'ont pas été obtenues par l'emploi de substances trop grossières, les phénomènes indiqués s'observent constamment.

Il n'a pas été question jusqu'ici de ce qui se passe dans la direction de la réflexion régulière sur un miroir rayé; dans cette direction l'observation n'est pas aussi facile, parce que les rayons qui rencontrent les sillons se trouvent mêlés à ceux qui sont réfléchis par les parties unies du miroir. Cependant en regardant au microscope des lignes isolées et convenablement éclairées, on peut constater avec certitude une polarisation sensible, qui ne varie pas beaucoup en intensité avec l'angle de réflexion; mais ce qui est remarquable, c'est que le sens de la polarisation est opposé à celui qui domine dans les reflets; en effet, le plan de polarisation est alors perpendiculaire à la direction des lignes tracées sur le miroir. Le même fait peut également être constaté en regardant directement avec un analyseur une surface rayée. Dans ce cas, pour rendre le phénomène bien sensible, il convient de tracer sur une plaque d'argent deux bandes rayées se croisant à angles droits et d'observer à peu près normalement les rayons réfléchis, en prenant pour source de lumière une surface blanche uniformément éclairée. La direction des raies étant rectangulaire dans les deux bandes et chaque bande donnant de la polarisation perpendiculaire à sa direction, il en résulte que les deux

bandes donneront des polarisations en sens contraires et que le phénomène deviendra plus sensible par le contraste.

Le même effet s'observe sans de grandes différences depuis les incidences obliques jusqu'à l'incidence normale, quel que soit l'azimut de la direction des raies, et toujours le rayon réfléchi régulièrement possède une polarisation partielle, sensiblement perpendiculaire à la direction des raies.

Le phénomène est encore rendu très-évident en rayant, au moyen d'un tour, un espace de quelques centimètres sur une plaque polie : la partie couverte de raies concentriques, étant regardée avec un analyseur, présente deux houppes sombres qui ont quelque ressemblance avec les houppes découvertes par M. Haidinger.

On peut rendre plus sensible encore ce phénomène en rayant uniformément sur toute leur surface deux miroirs, les plaçant parallèlement vis-à-vis l'un de l'autre et faisant subir entre eux à la lumière des réflexions multiples; à chacune d'elles une nouvelle quantité de lumière est polarisée, de sorte qu'après plusieurs réflexions sous un angle qui peut être aussi près que possible de la normale, la quantité de lumière polarisée devient tout à fait dominante.

Cette polarisation du rayon réfléchi régulièrement s'observe au reste avec des métaux différents sans modifications bien sensibles : les métaux qui pour la polarisation ordinaire sont les moins actifs, comme l'or et l'argent, donnent sensiblement les mêmes effets que ceux qui polarisent le plus, comme le platine et le zinc. Ce résultat semble éloigner l'idée d'expliquer ces effets par une polarisation partielle due à des réflexions sur les parois des sillons, comme on serait naturellement conduit à le supposer tout d'abord; l'effet de ces réflexions ne paraît pas en tout cas être l'effet dominant.

Pour faire un pas de plus dans l'étude de ces phénomènes, il fallait chercher à se rendre compte des dimensions des

petits sillons qui possèdent des propriétés aussi singulières. Dans ce but, on a eu recours à ces couches d'argent très-minces, qui se déposent de certaines solutions chimiques sur le verre, et qui non-seulement peuvent remplacer l'amalgame d'étain dans l'étamage des glaces, mais de plus ont été employées avec succès par M. Foucault à la construction de nouveaux télescopes.

Une première glace (A) portant une couche d'argent très-mince, et cependant d'une opacité parfaite, a été rayée suivant une bande étroite, avec du liége chargé d'émeri très-fin. Cette bande présentait, comme à l'ordinaire, la polarisation parallèle à sa direction, par reflet, et la polarisation perpendiculaire par réflexion régulière. Or en examinant au microscope l'état de la couche rayée, éclairée par transmission, on pouvait reconnaître que les raies n'avaient pas atteint en général toute l'épaisseur de la couche d'argent : quelques-unes seulement, plus fortes que les autres, étaient dans ce cas et paraissaient accidentelles.

Pour évaluer l'épaisseur de la couche d'argent, on a placé un morceau d'iode en un point de la surface, et l'on a laissé se développer tout autour de lui, sous l'influence de ses émanations, des anneaux colorés formés d'iodure d'argent, jusqu'à ce que le point occupé par l'iode fût devenu tout à fait transparent, la couche d'argent étant alors en ce point transformée en iodure jaune dans toute son épaisseur. Depuis le point où les vapeurs d'iode n'avaient pas atteint l'argent, jusqu'à celui où le métal était totalement transformé en iodure, il y avait une série d'anneaux colorés commençant par le blanc et qui, comptés en les regardant avec un verre rouge, ont été trouvés au nombre de neuf. La série s'arrêtait vers le milieu du neuvième anneau brillant. L'indice de réfraction de l'iodure d'argent étant 2,246 (déduit de l'angle de polarisation trouvé égal à 66°), le neuvième anneau brillant donne pour l'épaisseur de

l'iodure d'argent $\frac{1^{mm}}{838}$. L'épaisseur, la composition et la densité connues de l'iodure permettent de déduire l'épaisseur correspondante de l'argent. On trouve ainsi $\frac{1^{mm}}{3400}$ pour l'épaisseur de la couche d'argent de la lame (A).

Une seconde glace (B) a été recouverte d'une feuille d'argent battu, opaque comme la précédente, mais seulement pour les rayons d'une intensité médiocre, car en regardant directement le soleil au travers de cette couche, on distingue le globe de l'astre dépouillé de ses rayons et coloré d'une teinte bleue très-riche. Je me suis assuré que cette feuille d'argent renferme un peu d'or.

On a essayé de rayer cette surface avec de l'émeri comme la précédente, mais elle était trop inégale et trop peu adhérente au verre; on n'a pu obtenir quelque résultat qu'en la frottant avec du coton pur, et alors la surface a donné des reflets polarisés bien marqués. Observée au microscope, elle a paru lacérée en tous sens, en sorte qu'on n'a pu rien conclure de cette épreuve. Cependant, pour contrôler les autres résultats, on a évalué l'épaisseur en formant des anneaux avec l'iode; ceux-ci s'arrêtaient au milieu du quatrième anneau brillant; au delà, la couche était parfaitement transparente et jaune. De là on conclut, comme précédemment, que la couche d'argent ne dépassait pas l'épaisseur de $\frac{1^{mm}}{9068}$. Cette extrême ténuité des feuilles d'argent battu concorde assez bien avec celle des feuilles d'or employées pour la dorure; ces feuilles, qui, comme on le sait, sont transparentes et d'une teinte verte, ont une épaisseur moyenne d'environ $\frac{1^{mm}}{10000}$, comme je m'en suis assuré en pesant des surfaces connues (trois échantillons différents ont donné les valeurs : $0^{mm},000108$; $0^{mm},000095$ et $0^{mm},000091$).

Revenant alors à l'emploi des glaces revêtues d'une couche d'argent déposée chimiquement, on en a obtenu une (C) plus mince que les précédentes, comme le prouve une transparence bien plus grande; la lumière transmise est d'un bleu gris, la lumière réfléchie est d'un blanc jaunâtre, avec cette particularité que vers l'angle de polarisation maximum elle devient tout à coup d'un beau bleu pour la lumière polarisée normalement au plan de réflexion. Les anneaux d'iodure formés sur cette surface s'arrêtent vers le milieu du deuxième anneau brillant, au delà la transparence est complète; on conclut de là pour l'épaisseur de la couche d'argent $\frac{1^{mm}}{27200}$. Cette couche, rayée avec le même émeri que précédemment, a présenté des reflets polarisés très-prononcés. Au microscope, on a pu s'assurer qu'un très-grand nombre de lignes étaient percées à jour, mais qu'un plus grand nombre encore ne l'étaient pas, et par conséquent avaient au-dessous de la surface une profondeur moindre que $\frac{1^{mm}}{27200}$. De plus, on a pu constater que toutes les lignes, qui éclairées obliquement présentaient nettement la polarisation parallèle, étaient de cette seconde catégorie.

Enfin, une dernière couche d'argent (D) a paru plus mince que toutes les autres; elle était d'une transparence plus grande encore que la précédente pour la lumière transmise, et la lumière réfléchie présentait les mêmes particularités à un degré plus prononcé. Rayée comme les précédentes, elle a présenté des reflets plus faibles, mais bien sensibles et toujours polarisés de la même manière. Au microscope, on a pu constater que le nombre des traits percés à jour était de beaucoup le plus grand, et, comme avec la couche précédente, on a reconnu que toutes les lignes qui donnaient les reflets polarisés ne traversaient pas la couche d'argent, et par conséquent n'avaient, à

partir de la surface, qu'une profondeur inférieure à $\frac{1^{mm}}{54410}$.
Telle est, en effet, l'épaisseur de l'argent qui résulte des anneaux d'iodure formés sur cette couche, lesquels ne dépassaient pas le mileu du premier anneau obscur.

L'ensemble des résultats que je viens d'exposer conduit naturellement à soupçonner que la lumière pourrait éprouver des effets du même ordre en traversant des fentes extrêmement fines. Les expériences que je vais rapporter en terminant ce Mémoire montrent, en effet, qu'il en est ainsi, et qu'il se produit alors des phénomènes ayant avec les précédents une affinité bien sensible.

On sait que, pour reproduire les expériences d'interférence et de diffraction, on construit de petits appareils qui se trouvent dans tous les cabinets de physique : ce sont des fentes en minces parois à bords rectilignes et parallèles, pouvant être rapprochés l'un de l'autre depuis une distance de quelques millimètres jusqu'au contact. Or si l'on fait passer un faisceau de lumière à travers une fente semblable, après en avoir réduit l'ouverture de manière à ne donner passage qu'à une trace de lumière, on observe constamment que les rayons émergents possèdent une polarisation sensible, dans un plan perpendiculaire à la direction de la fente, polarisation qui est d'autant plus forte que les bords de la fente sont plus rapprochés.

Si l'on a recours à une lumière très-intense, et si l'on emploie le microscope, on peut observer avec des ouvertures beaucoup plus fines encore, et en inclinant un peu l'un des bords par rapport à l'autre, on peut avoir dans le champ du microscope une ouverture qui décroît par degrés insensibles jusqu'au contact des deux bords. Or, dans ce cas, les dernières portions de lumière qui passent encore près du point de contact, sont presque totalement polarisées dans le plan perpendiculaire à la direction de la fente.

On a d'abord attribué ce phénomène à des réflexions multiples des rayons entre les deux bords voisins, réflexions qui doivent nécessairement donner lieu à quelques effets de polarisation ; mais on va voir qu'il y a des faits qui s'accordent peu avec cette explication.

Les premières épreuves ont été faites avec une fente dont les bords étaient en laiton ; à ce métal, on a substitué l'acier, le cuivre, et enfin l'argent ; le phénomène a été peu modifié, et d'une manière qui ne concorde pas avec la propriété polarisante propre de chaque métal. Ainsi l'argent, qui polarise si peu par lui-même, polarise presque totalement lorsqu'il forme les bords d'une fente très-fine.

De plus, en réduisant l'épaisseur des bords jusqu'à les rendre tranchants, le phénomène persiste encore, et il devient alors difficile de concevoir l'existence de réflexions assez multipliées pour produire la polarisation observée.

Les corps les plus variés disposés de manière à donner lieu à une fente étroite présentent le même phénomène, pourvu que les bords en soient bien polis. Le flint, le verre, l'obsidienne, l'ivoire, le spath fluor, n'ont pas présenté, sous ce rapport, de différences bien caractéristiques.

Ayant remarqué que les bords de la fente devaient être bien polis et réfléchissants, ce qui s'accordait avec l'idée d'une polarisation par des réflexions multiples, on a supprimé, aussi complétement que possible, cette cause de polarisation en couvrant de noir de fumée les deux bords de la fente ; dans ce cas, en effet, tout phénomène de polarisation a disparu, et l'on a été ramené à l'idée des réflexions multiples comme cause de ces phénomènes ; mais ce qui en a éloigné aussitôt, c'est qu'en restituant le poli à l'un des bords seulement, l'autre restant couvert de noir de fumée, la polarisation s'est produite de nouveau d'une manière très-nette ; et dans ce cas, comment concevoir qu'il puisse se développer des réflexions multiples? Cette épreuve, jointe à plusieurs des précédentes, semble bien indiquer qu'il y a là un mode particulier de polarisation.

On a pensé que l'on jetterait quelque jour sur ce sujet en observant dans des conditions telles, que la lumière ne subisse que des réflexions totales sur les bords de la fente, ces réflexions, même les plus multipliées, n'ayant, comme on le sait, aucune action polarisante sur la lumière naturelle.

Après quelques essais infructueux tentés de diverses manières, on n'a trouvé rien de mieux que de chercher à observer par sa tranche une bulle d'eau de savon formée dans un tube étroit; dans ce cas, en effet, la bulle prend la forme d'une nappe liquide très-mince au centre, terminée par deux ménisques concaves opposés, elle forme naturellement une cloison perpendiculaire à l'axe du tube; et celui-ci étant placé sous le microscope et éclairé convenablement par transmission, on distingue facilement, à travers les parois du tube, une ligne brillante formée par la lumière qui a traversé la nappe liquide de la bulle, directement ou en subissant des réflexions qui ne peuvent être que totales sur ses parois.

Or on a trouvé que lorsque la bulle est un peu épaisse, la lumière de la ligne brillante ne possède aucune polarisation sensible; dans le cas, au contraire, où la bulle est assez mince pour donner par réflexion les couleurs des premiers anneaux, on reçonnaît constamment dans la ligne brillante une polarisation partielle, dont le plan est encore perpendiculaire aux deux bords liquides qui limitent la ligne lumineuse. Cette observation a été répétée et variée de manière à ne pas laisser de doute sur son exactitude.

Enfin on a étudié sous le même rapport des fentes très-fines percées dans les couches extrêmement minces d'or et d'argent, telles que celles qui ont été mentionnées plus haut.

Les feuilles d'or battu ont d'abord été examinées au microscope; éclairées par transmission, elles présentent toujours des déchirures et de nombreuses fentes qui n'offrent le plus souvent rien de particulier; mais dans certaines feuilles, surtout dans leurs parties les plus épaisses, on a

trouvé quelques fissures naturelles d'un ténuité extrême et certainement au-dessous de $\frac{1^{mm}}{2000}$ de diamètre, lesquelles sont nettement polarisées, surtout dans leurs parties terminales plus fines encore; le sens de la polarisation est encore perpendiculaire à leur longueur. Ces fentes polarisées sont assez rares dans les feuilles d'or, et je ne les ai jamais rencontrées dans les parties les plus minces qui sont très-transparentes, mais seulement dans les parties plus épaisses qui sont presque opaques et dont l'épaisseur ne doit pas être très-éloignée de $\frac{1^{mm}}{5000}$. Cette particularité semble indiquer que le phénomène ne se manifesterait que dans des couches d'une certaine épaisseur, au-dessous de laquelle il deviendrait insensible.

On a été conduit à la même conséquence en observant les couches minces d'argent déjà considérées. En effet les couches (C) et (D), excessivement minces et transparentes, n'ont montré aucune polarisation sensible même dans les fentes les plus fines, tandis que la couche un peu plus épaisse et opaque (A), dont l'épaisseur a été trouvée de $\frac{1^{mm}}{3400}$, a montré le phénomène développé d'une manière remarquable et avec quelques particularités curieuses. Des centaines de lignes parmi les plus fines de celles qui traversent toute l'épaisseur de l'argent, sont polarisées les unes partiellement, les autres presque totalement, le plan de polarisation étant toujours perpendiculaire à leur direction; en employant la lumière solaire, on observe de plus des phénomènes de coloration très-variés qui paraissent en rapport avec la polarisation, car en regardant les lignes polarisées avec un prisme biréfringent, les deux images présentent dans certains cas des couleurs complémentaires.

Je crois avoir rapporté maintenant les faits principaux,

parmi ceux que j'ai constatés relativement aux phénomènes de polarisation qui se manifestent :

1° Dans les reflets lumineux produits par les surfaces des métaux rayés ;

2° Dans les rayons réfléchis régulièrement par les mêmes surfaces ;

3° Dans la lumière qui émane des fentes très-étroites.

Je demande la permission à l'Académie de me borner maintenant à l'exposé qui précède, sans chercher encore à lier ces phénomènes par une explication qui serait certainement trop contestable pour ne pas paraître prématurée.

Deuxième partie, lue à l'Académie des Sciences le 17 juin 1861.

J'ai appelé récemment l'attention de l'Académie sur certains phénomènes de polarisation, que présente la lumière émise par des stries brillantes tracées sur les miroirs, ou par des fentes très-étroites. Ces phénomènes m'ont paru offrir un intérêt particulier, moins par la nouveauté de quelques résultats que par la difficulté de les expliquer, en les rapportant aux divers moyens généralement reconnus propres à polariser la lumière.

Je demande la permission d'ajouter aujourd'hui quelques faits à ceux que j'ai déjà rapportés, et d'essayer de déduire de leur ensemble une explication, sans doute très-incomplète encore dans ses détails, mais dont le principe, fondé sur certaines propriétés connues de la réflexion et de l'interférence des rayons lumineux, paraîtra peut-être plus assuré.

Les expériences précédemment décrites ont montré que des stries très-fines, isolées ou multiples, tracées sur une surface réfléchissante, possèdent une propriété polarisante spéciale, dont les effets s'observent et dans les reflets bril-

lants et dans les rayons réfléchis régulièrement, en produisant une polarisation variée, tantôt perpendiculaire, tantôt parallèle au plan d'incidence; polarisation dont le sens et l'intensité dépendent à la fois de l'angle d'incidence des rayons, de l'angle sous lequel on les observe, et aussi de la forme et de la profondeur des sillons.

Ces expériences ont montré, de plus, que la lumière transmise à travers une fente très-étroite présente des phénomènes du même ordre, elle est généralement polarisée, et dans un plan perpendiculaire à la longueur de la fente. Le sens de la polarisation étant, dans cette circonstance, le même que celui qui résulterait de réflexions multiples entre les deux bords de la fente, on a pensé d'abord que cette cause pouvait rendre compte du phénomène qui dès lors n'aurait plus rien de particulier; mais diverses raisons et plusieurs expériences ont conduit à admettre pour les fentes une certaine propriété polarisante analogue à celle des stries : manière de voir qui a été confirmée depuis par plusieurs observations nouvelles, que je vais rapporter.

1° *Polarisation par une fente très-fine dans un plan parallèle à sa longueur.* — Une lame d'argent très-mince, déposé chimiquement sur le verre, a été rayée en ligne droite avec de l'émeri très-fin; c'était un fragment de la lame désignée précédemment par la lettre (A), et dont l'épaisseur a été trouvée de $\frac{1}{3400}$ de millimètre. Un grand nombre de stries avaient traversé la couche d'argent de manière à donner naissance à autant de fentes d'une ténuité extrême. Ces lignes lumineuses étant observées, à l'aide d'un analyseur, au microscope éclairé par la lumière solaire, ont présenté les phénomènes de polarisation déjà décrits, c'est-à-dire qu'un grand nombre d'entre elles étaient polarisées dans un plan perpendiculaire à leur longueur.

Mais en observant avec plus d'attention les moins lumineuses de toutes ces lignes, c'est-à-dire celles qui devaient

être les plus fines, on en a trouvé un certain nombre qui présentaient un phénomène de sens opposé, c'est-à-dire qu'elles étaient polarisées dans un plan parallèle à leur longueur, les unes totalement, les autres partiellement; cet effet étant accompagné de phénomènes de coloration semblables à ceux qui ont été signalés dans les lignes qui donnent la polarisation perpendiculaire.

On a cherché à connaître la largeur des fentes qui donnent lieu à ces phénomènes, en les observant avec des oculaires munis de micromètres; mais on a reconnu bientôt que leurs dimensions sont si faibles, qu'elles restent au-dessous de la limite de netteté d'un excellent microscope (Oberhaeuser n° 829). Cependant en comparant avec attention les intensités des lignes les plus fines avec celle des lignes plus larges dont la dimension peut être appréciée, j'ai pu évaluer avec quelque probabilité les largeurs de quelques-unes d'entre elles.

Une ligne polarisée perpendiculairement à sa direction a paru être de $\frac{1}{1000}$ de millimètre; une autre beaucoup moins lumineuse, polarisée parallèlement à sa direction, a été estimée à $\frac{1}{10000}$ de millimètre. Je dois ajouter que ces valeurs ne sont qu'une approximation; elles peuvent être en réalité plus faibles encore, mais il est peu probable qu'elles soient plus fortes. Ce qu'il y a de certain, c'est que la polarisation parallèle n'apparaît que dans les fentes les plus fines, et alors que leur largeur est bien moindre que la longueur d'une ondulation qui est environ de $\frac{1}{2000}$ de millimètre.

J'ai recherché le même phénomène avec les bulles de savon observées par leur tranche, comme il a été dit dans la première partie de ce travail, lesquelles présentent généralement de la polarisation perpendiculaire à la longueur

de la ligne lumineuse; et j'ai constaté en effet que dans certaines circonstances il se manifestait parfois une polarisation sensible parallèle à la ligne lumineuse.

2° *Polarisation variée des franges de diffraction produites par une fente.* — On a remarqué enfin des particularités très-propres à éclairer la cause de ces phénomènes singuliers, en observant avec un prisme biréfringent les franges de diffraction formées en regardant au microscope un point lumineux à travers une fente très-étroite à bords polis. En effet, on a réussi dans certains cas à produire des franges, que le prisme biréfringent dédoublait en deux systèmes dissemblables, polarisés l'un dans un plan parallèle à la longueur de la fente, l'autre dans un plan perpendiculaire.

La dissymétrie des deux systèmes était en certains points d'une faible fraction de frange, en d'autres d'un quart, enfin en d'autres encore elle s'élevait jusqu'à une demi-frange. La superposition des deux systèmes, ou les franges naturelles, possédait donc des états variés de polarisation, où dominait tantôt la polarisation perpendiculaire à la fente, tantôt celle qui lui est parallèle, et dans certains points l'une ou l'autre de ces polarisations était complète.

Ces apparences singulières, qui ont des rapports évidents avec les phénomènes précédemment décrits, paraissent devoir être rapportées à l'intervention des rayons réfléchis sous différents angles par les bords polis de la fente, rayons qui, se mêlant avec les rayons directs, donnent une résultante commune qui doit généralement être différente, suivant que l'on considère l'une ou l'autre composante des rayons réfléchis. On sait en effet que l'acte de la réflexion établit, en général, une différence de phase entre les deux composantes, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire au plan de réflexion, différence de phase qui doit produire un effet correspondant dans la résultante dont ces rayons font partie. Mais ici le phénomène est trop complexe pour être

susceptible d'une analyse un peu précise; on peut seulement entrevoir que la rencontre ou l'interférence de rayons directs avec des rayons réfléchis peut, dans certains cas, donner de la lumière polarisée plus ou moins complétement, et dont le plan de polarisation coïncide, soit avec le plan de réflexion, soit avec le plan perpendiculaire.

Au reste, cette cause remarquable de polarisation est une conséquence simple et nécessaire des lois qui régissent la réflexion et l'interférence des mouvements lumineux, et elle paraît jouer un rôle important dans plusieurs expériences bien connues des physiciens, parmi lesquelles on peut citer : les anneaux de Newton observés par Arago entre le verre et un métal, ainsi que les couleurs de l'acier recuit, et celles que présente l'argent soumis aux vapeurs d'iode, etc. Toutes ces expériences offrent, en effet, une particularité commune : c'est que, indépendamment des différences de chemin parcouru par les deux rayons interférents, chacun d'eux éprouve par la réflexion d'inégales différences de phase entre ses deux composantes; d'où il résulte que lorsqu'on regarde les anneaux colorés, sous certaines incidences, avec un analyseur qui isole l'une ou l'autre des deux composantes, les anneaux changent d'aspect en présentant parfois des apparences complémentaires.

Mais dans ces diverses circonstances les phénomènes sont compliqués par plusieurs effets accessoires, et surtout par l'influence de la polarisation ordinaire par réflexion et réfraction, qui empêchent de discerner sûrement les effets de polarisation dus à l'interférence.

Cependant la considération de ce genre de phénomènes m'ayant paru propre à rendre raison des effets de polarisation que j'avais observés avec les stries et les fentes, j'ai cherché à réaliser une expérience spéciale, dégagée autant que possible de tout phénomène accessoire, et qui permît de constater directement que deux rayons de lumière naturelle, inégalement modifiés par des réflexions impropres à

leur imprimer aucune polarisation sensible, peuvent cependant devenir polarisés, par interférence, et de plus acquérir ainsi une polarisation totale suivant l'un ou l'autre de deux plans rectangulaires.

Polarisation observée avec des rayons de lumière naturelle qui se rencontrent après avoir éprouvé des réflexions totales. — Je suppose que l'on reproduise l'expérience des interférences, par laquelle Thomas Young démontra l'influence mutuelle que deux rayons de lumière exercent l'un sur l'autre. Un écran percé de deux ouvertures voisines est placé sur le trajet de la lumière, qui émane d'une source de petites dimensions; derrière l'écran, on considère le lieu où les rayons, qui ont traversé les deux ouvertures, viennent à se rencontrer en donnant naissance au beau phénomène de couleurs connues sous le nom de *franges d'Young*.

On peut placer devant chacune de ces ouvertures un de ces verres taillés en prismes dans lesquels la lumière subit deux réflexions totales sous l'angle de 54°,5, et qui sont connus sous le nom de *parallélipipèdes de Fresnel*. On observe alors ce qui suit :

D'abord, si l'on place les deux prismes de telle manière que les deux plans de réflexion soient parallèles entre eux, les franges conservent tout leur éclat, et leur constitution ne paraît aucunement altérée par l'effet des réflexions totales.

Mais si l'on fait tourner l'un des prismes de 90° autour du rayon, de manière que les plans de réflexion dans l'un et l'autre prisme soient perpendiculaires entre eux, les franges d'interférence disparaissent totalement, et le point de rencontre des rayons paraît alors uniformément éclairé. Cependant on ne doit pas attribuer cet évanouissement des franges à un défaut de symétrie dans la situation des prismes, d'où pourraient résulter des différences de marche accidentelles; il est facile de s'en assurer en ayant re-

cours à divers procédés qu'il serait trop long de décrire, mais qui permettent d'établir, dans cette circonstance, une rigoureuse égalité entre les chemins parcourus par les deux faisceaux lumineux.

Si maintenant on place au-devant de l'œil un analyseur, et que l'on regarde l'espace uniformément éclairé, on y découvre un état remarquable de polarisation variée que je vais indiquer; en effet, un certain nombre de points équidistants offrent de la lumière complétement polarisée, et en parcourant l'espace d'une extrémité à l'autre, ces points paraissent alternativement polarisés, tantôt dans un plan, tantôt dans le plan perpendiculaire, les intervalles présentant des états intermédiaires de polarisation partielle ou nulle. L'effet résultant de ces états variés de polarisation est de donner successivement, pour deux positions rectangulaires de l'analyseur, deux systèmes distincts de franges de même dimension que les franges primitives, mais rejetés, l'un à droite d'un quart de frange, l'autre à gauche de la même quantité, et par conséquent éloignés l'un de l'autre d'une demi-frange, en sorte que les deux systèmes égaux en intensité sont exactement complémentaires.

Il résulte de là que la lumière uniforme observée à l'œil nu au point de concours des deux rayons doit être considérée comme formée par la superposition de deux systèmes égaux de franges complémentaires, dont le premier est polarisé suivant le plan des réflexions dans l'un des prismes, et le second suivant le plan correspondant dans l'autre prisme, c'est-à-dire dans deux plans rectangulaires. De plus, le milieu des franges brillantes de chaque système étant en coïncidence avec le milieu des franges obscures de l'autre système, on voit que dans ces points il ne subsiste que de la lumière appartenant à un seul des systèmes, et que par suite la polarisation doit y être totale, comme on l'observe en effet.

L'explication de la cause de ces phénomènes ne pré-

sente au reste aucune difficulté sérieuse, et je ne ferai que l'indiquer ici.

Le parallélipipède de Fresnel, à deux réflexions totales, a été calculé par ce grand physicien pour établir une différence de phase d'un quart d'ondulation entre les deux composantes rectangulaires du rayon réfléchi. Bien que l'on considère généralement ce rayon comme primitivement polarisé, et par suite les deux composantes comme concordantes, il est certain que le changement de phase doit être indépendant de la polarisation du rayon, et que le même effet doit se produire également avec un rayon naturel; seulement alors il faut considérer les deux composantes comme discordantes entre elles.

Lors donc qu'on place devant les deux ouvertures deux parallélipipèdes semblables, mais dans des azimuts distants de 90°, les deux plans de réflexion sont à angle droit, et par suite les composantes de même nom appartenant à chacun des deux rayons sont réfléchis dans des azimuts distants de 90°; elles éprouvent donc l'une par rapport à l'autre la différence de phase d'un quart d'ondulation, différence qui entraîne un déplacement des franges correspondantes égal à un quart de frange du côté du rayon retardé. Mais comme ce retard a lieu à droite pour un des systèmes des composantes de même nom, et à gauche pour le système de nom contraire, et que, de plus, tout est égal de part et d'autre pour l'intensité et la différence des phases, on voit :

1° Qu'il doit exister simultanément : un premier système de franges correspondant à la première composante de la lumière et rejeté vers la droite d'un quart de frange : un deuxième système correspondant à la deuxième composante rectangulaire et rejeté vers la gauche de la même quantité, un quart de frange ; systèmes que l'on isole tour à tour par l'analyseur en le plaçant de manière à n'admettre qu'une seule composante à la fois;

2° Que les deux systèmes précédents, identiques l'un à

l'autre sous le rapport de la constitution et de l'intensité, sont éloignés l'un de l'autre de la moitié de la largeur d'une frange, d'où il résulte, d'après les lois qui régissent ces phénomènes, qu'ils sont exactement complémentaires, c'est-à-dire que leur superposition donne lieu à un espace uniformément éclairé et sans couleurs, ce qui explique la non-interférence apparente des rayons dans cette circonstance;

3° Que l'égalité d'intensité du champ lumineux est due, en chaque point, à la somme de deux quantités de lumière, généralement différentes, appartenant chacune à l'une des deux composantes de la lumière naturelle employée, et par conséquent polarisées l'une et l'autre dans des plans distants de 90°, l'une de ces quantités pouvant être égale à zéro, ce qui donne la raison des états variés de polarisation, tantôt complète, tantôt partielle ou nulle, suivant l'un ou l'autre de deux plans rectangulaires.

L'expérience que l'on vient de décrire a été présentée avec quelques détails parce qu'elle a paru de nature à faire deviner par quel mécanisme la polarisation peut prendre naissance, lorsque la lumière traverse de petites ouvertures ou se réfléchit sur des miroirs striés. C'est ce que je vais examiner dans la fin de ce travail.

Je commencerai par faire remarquer que dans tous les cas où les phénomènes en question ont été aperçus, il existe des rayons réfléchis par des surfaces polies métalliques ou autres, et que de plus il se produit nécessairement des interférences entre des rayons soit directs, soit diversement réfléchis, dans des espaces tellement étroits, qu'ils sont parfois bien inférieurs à la longueur d'une ondulation lumineuse. Je rappellerai aussi : 1° que les rayons qui se propagent dans des espaces aussi petits, ne doivent plus suivre dans leur marche les lois ordinaires de la propagation, mais être infléchis de diverses manières en suivant des directions qui peuvent s'éloigner beaucoup de leur di-

rection première; 2° enfin que le phénomène de la réflexion est en général accompagné d'une certaine différence de phase entre les deux composantes principales du rayon, et en outre de la perte d'une demi-ondulation; comme il résulte des travaux de Fresnel, de Cauchy, de M. de Senarmont et de M. Jamin.

Dans de semblables conditions il est facile de concevoir que la lumière doit presque toujours se polariser par interférence, à des degrés divers, et que ce n'est que dans des cas exceptionnels qu'elle doit conserver l'état naturel. Mais s'il est aisé d'apercevoir que telle doit être la cause générale des phénomènes observés, il n'est pas aussi facile de donner une explication précise des cas particuliers qui se présentent. Il faudrait pour cela connaître la forme et les dimensions des sillons ou des ouvertures, la marche de la lumière dans ces espaces infiniment petits, le nombre de ses réflexions et les angles sous lesquels elles se produisent: ce qui paraît impossible à l'observation. Tout au plus peut-on espérer qu'en appliquant le calcul à quelques cas théoriques plus simples, on arriverait à des déductions rigoureuses qui pourraient éclairer la question.

Cependant on peut le plus souvent déterminer, comme je vais essayer de le faire, une certaine marche hypothétique des rayons qui satisfait aux principales circonstances des phénomènes. Dans ce qui suit on appellera, pour simplifier, première composante d'un rayon celle qui est parallèle au plan de réflexion, et deuxième composante celle qui lui est perpendiculaire. D'après la direction des rayons incidents, c'est cette deuxième composante qui se trouve parallèle aux sillons ou aux fentes, la première leur est perpendiculaire.

1° *Lorsque la polarisation est parallèle ou perpendiculaire aux stries par reflet.* — La direction du plan de polarisation, lorsqu'il est parallèle aux stries, montre que la première composante est détruite plus ou moins com-

plétement par interférence et que la deuxième persiste.

Cet effet sera produit, si l'on suppose que le sillon, considéré comme une ligne infiniment étroite, envoie vers l'œil deux rayons pouvant avoir subi une ou plusieurs réflexions communes sous le même angle, mais dont l'un aura éprouvé une réflexion de plus que l'autre sous une faible obliquité.

On doit regarder comme négligeable, par rapport à la longueur d'onde, la différence de chemin introduite par la réflexion surnuméraire du deuxième rayon, puisque le phénomène se passe, comme on l'a reconnu, dans des sillons souvent inférieurs à $\frac{1}{54000}$ de millimètre de profondeur, ce qui suppose une largeur du même ordre. Il ne restera donc à considérer comme efficace que la différence de phase introduite entre les deux composantes par la réflexion.

Or les deux rayons étant supposés, pour simplifier, d'intensités égales, il est certain que la première composante sera détruite par interférence, puisque la réflexion surnuméraire introduit une perte d'une demi-ondulation dans le rayon qui l'a subie, et que du reste aucun autre changement de phase n'est apporté à la première composante de ce rayon. Pour la deuxième composante il n'en est pas de même : elle éprouve de plus une différence de phase variable sur les métaux avec l'angle d'incidence, mais sensiblement égale à une demi-ondulation pour les faibles incidences ; sa différence de phase sera donc en réalité d'une ondulation, ce qui est une des conditions dans lesquelles les rayons s'ajoutent. Ainsi la deuxième composante persistant seule, la lumière sera polarisée suivant cette composante, c'est-à-dire *parallèlement au sillon.*

Que l'on suppose maintenant le sillon un peu plus profond, de manière à ce que la réflexion surnuméraire du deuxième rayon produise une différence de chemin égale à une demi-ondulation ; alors il doit se produire un phéno-

mène inverse, la première composante doit seule persister, l'autre être détruite, c'est-à-dire que la lumière sera polarisée *perpendiculairement au sillon*. Cela répond au phénomène signalé dans les groupes de raies, où l'on observe souvent quelques sillons plus forts que les autres et qui offrent une polarisation dans ce sens. Il n'est pas nécessaire d'expliquer comment la polarisation partielle ou nulle présentée par certaines stries peut résulter de différences de chemin comprises entre 0 et $\frac{1}{2}$ ondulation, ainsi que par des différences d'intensité entre les deux rayons considérés.

Il reste à indiquer comment les deux rayons supposés peuvent prendre naissance. Une strie isolée peut être considérée comme ayant, en général, dans une section perpendiculaire à sa longueur la forme d'un V arrondi à ses extrémités; or si l'on suppose que la lumière incidente vienne perpendiculairement à la ligne sous une incidence de 70° comptés à partir de la normale au miroir, et que l'œil de l'observateur, placé tout près de la source de lumière, reçoive les reflets sous le même angle de 70°, on a la condition où le phénomène est le plus développé et la polarisation sensiblement complète. Dans ce cas on peut admettre que les reflets sont dus principalement à la lumière réfléchie par la surface inclinée du sillon, opposée à l'observateur; mais cette lumière peut revenir à l'œil par deux chemins, l'un direct, ce sera le premier rayon; l'autre, brisé en allant toucher une fois le fond du sillon, ce sera le deuxième rayon. Mais cela suppose qu'une partie considérable de la lumière est infléchie par diffraction, ce qui est une conséquence naturelle de l'extrême ténuité de l'espace compris entre les deux bords du sillon.

Telle est l'hypothèse la plus simple et qui me paraît la plus probable, bien qu'il soit aisé d'en imaginer d'autres un peu différentes, propres à produire les mêmes effets. Il est facile de voir qu'elle s'applique sans modifications à

tous les corps polis, métalliques ou d'autre nature, en donnant la cause de la généralité du phénomène.

Je n'ajouterai que quelques mots sur ce qui doit se passer dans les autres directions où la polarisation est moins marquée, et en outre ne s'observe plus guère que sur les métaux; la marche des deux rayons paraît être analogue, mais comme leurs intensités et les angles de réflexion sont alors changés, les circonstances sont moins favorables à la séparation de la deuxième composante, et la polarisation toujours de même sens, comme l'indique l'observation, doit être moins prononcée.

2° *Lorsque la polarisation est perpendiculaire aux stries dans la direction de la réflexion régulière.* — Cet effet diffère surtout des précédents, en ce qu'il s'observe dans la direction du rayon régulièrement réfléchi sur le miroir, même lorsque, l'incidence étant égale à zéro, le rayon est réfléchi suivant la normale; il s'observe de plus dans les stries les plus fines pour lesquelles la différence de marche est négligeable entre les rayons qui suivent des routes différentes. Comme c'est ici la première composante qui reste dominante, on doit considérer l'interférence de deux rayons ayant subi le même nombre de réflexions, mais sous des angles différents : effet qui peut se produire de plusieurs manières, dont voici la plus simple.

Le fond brillant du sillon étant considéré comme centre de rayonnement, peut envoyer à l'œil un premier rayon réfléchi sur la paroi du sillon sous une incidence très-grande, et un second rayon réfléchi sous une incidence moindre. On voit que dans ce cas il y aura concordance parfaite pour la première composante, et un certain désaccord pour la seconde; celle-ci sera donc affaiblie par l'interférence, tandis que la première deviendra plus intense, et par suite la polarisation dominante sera suivant la première composante, c'est-à-dire *perpendiculaire au sillon.*

3° *Lorsque la lumière traverse des fentes qui la pola-*

risent, tantôt dans le sens de leur longueur, tantôt dans le sens perpendiculaire. — Pour rendre compte de la polarisation parallèle à la fente, je rappellerai qu'elle ne prend naissance que dans les fentes beaucoup plus étroites que la longueur de l'onde, et par conséquent que la différence de chemin parcouru par les rayons peut être négligée. Le phénomène paraît alors prendre naissance par l'interférence du rayon direct avec un rayon infléchi par diffraction et réfléchi une fois sous un angle assez faible. Dans cette circonstance, la première composante sera détruite par interférence, et la seconde subsistera seule; la lumière restera donc polarisée suivant cette dernière direction, c'est-à-dire *parallèlement à la fente.*

Pour expliquer l'apparition de la polarisation contraire, il faut se rappeler qu'elle s'observe lorsque la fente est plus large et comparable à la longueur de l'onde; on doit donc tenir compte d'une différence de marche qui pourra devenir voisine d'une demi-ondulation. Dans ce cas les conditions d'interférence seront inverses, la première composante deviendra prédominante, et la *polarisation perpendiculaire* se manifestera.

Cette marche très-simple des rayons paraît jouer un rôle principal dans ces phénomènes; cependant il y a plusieurs autres combinaisons analogues, avec des réflexions plus multipliées qui produiraient le même résultat, mais je dois me borner à les mentionner. J'ajouterai que les phénomènes de polarisation, constatés dans la ligne lumineuse que présentent les bulles de savon observées par leur tranche, peuvent s'expliquer par les mêmes principes, en considérant que les différences de phase entre les deux composantes sont en général moins prononcées, ce qui doit entraîner une polarisation moins intense, comme l'expérience le fait voir.

Je ne m'étendrai pas davantage sur plusieurs autres particularités de ces phénomènes dont on peut rendre compte

par ce genre de considérations. Je dois dire cependant quelques mots de certains phénomènes en apparence analogues aux précédents, et dont la découverte est due à Arago : je veux parler de la polarisation observée dans la lumière émise obliquement par des corps incandescents, ainsi que la polarisation bien plus faible qui a été constatée en observant très-obliquement une feuille de papier ou un mur blanc éclairés normalement. Ces phénomènes paraissent être d'un autre ordre que les précédents, et leur explication doit être différente : ils paraissent bien plutôt se rapporter à la polarisation par réfraction, conformément à l'explication généralement admise.

Quelques phénomènes singuliers décrits par sir D. Brewster (*Comptes rendus*, t. XXX) pourraient peut-être se rapporter aux principes précédents, si l'on était certain qu'aucune pellicule d'oxyde n'existât sur les réseaux d'acier qu'il observait.

Enfin des phénomènes intéressants de polarisation par diffusion ont été signalés récemment par M. Govi (*Comptes rendus*, t. LI) dans le cas où diverses fumées étaient répandues sur le trajet de la lumière; mais ces faits demanderaient à être mieux connus pour qu'il fût possible de décider s'ils sont ou ne sont pas du même ordre que les faits qui précèdent.

En résumé, j'ai fait connaître dans la première partie de ce travail plusieurs phénomènes de polarisation lumineuse, observés dans les reflets des surfaces striées, et dans la lumière transmise par les fentes très-fines.

Dans la seconde partie, que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, j'ai ajouté quelques nouveaux faits aux précédents, et décrit plusieurs expériences faites dans le but de découvrir la cause de ces phénomènes; enfin j'ai essayé de donner les principes de leur explication, sans introduire aucune hypothèse nouvelle dans la théorie de la lumière.

MÉMOIRE SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ DE DOSAGE DU SOUFRE CONTENU DANS LES PYRITES DE FER ET DE CUIVRE;

Par M. J. PELOUZE.

La fabrication de l'acide sulfurique se faisait presque exclusivement, il y a peu d'années encore, avec le soufre de la Sicile; cette île en exportait des quantités véritablement immenses, car la part annuelle de la France seule ne s'élevait pas à moins de 30 millions de kilogrammes.

Aujourd'hui le soufre tend à être remplacé de plus en plus par la pyrite martiale, ou par des pyrites ferrugineuses plus ou moins riches en sulfure de cuivre. Cette dernière sorte de pyrite est principalement exploitée sur le littoral d'Espagne, d'où elle est expédiée en Angleterre. Elle sert tout à la fois à la fabrication de l'acide sulfurique et à l'extraction du cuivre.

La France possède de nombreux gisements de pyrites : les usines de Paris, Lille, Chauny, Rouen, etc., s'approvisionnent principalement à Chessy et à Sain-Bel, près de Lyon; celles du Midi trouvent leurs pyrites dans le voisinage d'Alais; enfin quelques industriels les vont chercher en Belgique et jusque dans la Prusse Rhénane.

On comprend qu'il faille demander à des sources diverses une matière dont l'emploi annuel atteint 100000 tonnes.

La composition de ces pyrites étant extrêmement variable, les transactions auxquelles elles donnent lieu sont nécessairement basées sur leur teneur en soufre, et il importe de la déterminer souvent et avec soin. D'un autre côté, il n'est pas moins nécessaire pour le fabricant d'apprécier la quantité de soufre qu'il laisse dans le résidu du grillage des pyrites; il doit chercher à appauvrir le plus possible

ces résidus, car jusqu'à présent la pyrite grillée n'a reçu aucun emploi. On a récemment cherché à l'utiliser pour la fabrication d'une fonte de qualité inférieure ; mais on paraît y avoir renoncé : ce qui s'explique quand on sait que le soufre non brûlé, qui reste mêlé à l'oxyde de fer, atteint la proportion de 3, 4 et 6 pour 100, et que quelquefois même cette quantité est encore plus considérable.

Dans l'état actuel des choses, les analyses de sulfures métalliques sont faites en général avec exactitude, mais malheureusement avec une extrême lenteur. On les traite par l'eau régale, on étend d'eau la dissolution, on la filtre, et on précipite l'acide sulfurique qu'elle contient par un sel de baryte. Le poids du sulfate de baryte indique la proportion même du soufre. Ce procédé exige, comme toutes les méthodes d'analyse par voie humide, une certaine habitude des manipulations chimiques.

Je savais que les fabricants d'acide sulfurique appelaient de tous leurs vœux un procédé plus simple et surtout plus expéditif. Celui que je leur propose ne saurait manquer d'être employé, car il n'est, au fond, rien autre chose qu'un essai alcalimétrique, c'est-à-dire de tous les procédés industriels, sans exception, celui qui est le plus connu et le mieux pratiqué.

Cela se comprend, quand on sait que la fabrication de sels de soude est tellement liée à la fabrication de l'acide sulfurique, qu'on ne voit jamais dans une usine des fours à soude, sans y rencontrer en même temps des chambres de plomb.

Mon nouveau procédé est fondé sur la propriété que possède le chlorate de potasse, en présence d'un carbonate alcalin, de transformer en acide sulfurique le soufre contenu dans les sulfures métalliques, notamment dans ceux de fer et de cuivre, les seuls qui soient employés à la fabrication de l'acide sulfurique. Cette réaction, si elle est bien conduite, est complète, c'est-à-dire que la totalité du soufre passe à l'état d'acide sulfurique qui s'unit à la soude ou à la potasse,

ou à ces deux bases à la fois, ce qui est indifférent quand on se place au point de vue purement analytique.

Il est nécessaire d'employer plus de carbonate de soude que n'en indique la théorie, si on veut être certain de ne pas perdre d'acide sulfurique ; cet excès de carbonate de soude est facile à apprécier par les moyens ordinaires de l'alcalimétrie.

La neutralisation du carbonate de soude se fait donc en deux fois : premièrement par l'acide sulfurique formé aux dépens du soufre pendant la calcination du mélange ci-dessus indiqué, et en second lieu par l'acide sulfurique dissous dans l'eau et d'un titre quelconque, pourvu qu'il soit connu.

L'acide sulfurique normal se trouvant dans les laboratoires, je l'emploie de préférence à toute autre dissolution acide. On se souvient qu'il est tel, que 10 grammes de carbonate de soude pur et sec sont exactement neutralisés par $92^{cc},4$ d'acide normal; ces nombres corespondant à des équivalents égaux de carbonate de soude (NaO, CO^2) et d'acide sulfurique monohydraté (SO^3, HO). Un litre d'acide normal contient 100 grammes d'acide monohydraté dans lequel le soufre entre pour 32,653.

Supposons maintenant que dans une analyse de pyrite j'aie employé 5 grammes de carbonate de soude ; je sais qu'il eût fallu $46^{cc},20$ ou 92,40 demi-centimètres cubes d'acide normal pour les neutraliser directement (1) : mais si après la combustion de 1 gramme de pyrite, par exemple, je n'ai eu besoin que de $30^{cc},20$ de mon acide, cela indique qu'il s'est formé par l'oxydation du sulfure une quantité d'acide sulfurique précisément égale à celle que contiennent 16 centimètres cubes d'acide normal, car 16 centimètres

(1) On a conservé dans le commerce et l'industrie l'indication de Descroizilles sur l'alcalimétrie ; on dit que le carbonate de soude marque $94^\circ \frac{1}{2}$, ou plus exactement $94^\circ \frac{4}{10}$ quand il est pur.

cubes et $30^{cc},20$ forment bien $46^{cc},20$. Il ne reste donc plus qu'à calculer combien il y a de soufre dans 16 centimètres cubes d'acide normal ; j'établis donc la proportion suivante :

$$1000^{cc} : 32,653 :: 16^{cc} : x,$$
$$x = 0,522 \text{ de soufre.}$$

Ainsi 1 gramme d'une telle pyrite contient $0^{gr},522$ de soufre, soit 52,2 pour 100.

Cela dit, je passe à la description de mon procédé. Je suppose qu'il s'agisse de l'analyse d'une pyrite martiale.

Je mêle exactement dans un mortier de porcelaine 1 gramme de pyrite *porphyrisée*, 5 grammes de carbonate de soude pur et sec, 7 grammes de chlorate de potasse, et 5 grammes de sel marin fondu ou décrépité. J'introduis ce mélange dans une cuiller à projection, et je l'expose graduellement pendant huit à dix minutes à une température d'un rouge sombre ; le sel marin a pour but et pour résultat d'empêcher la matière de brûler avec trop de vivacité.

Lorsque le mélange est à peu près refroidi, je l'agite avec de l'eau distillée chaude : j'enlève la dissolution au moyen d'une pipette et je la filtre. Je renouvelle ce lavage cinq ou six fois, et en dernier lieu je fais bouillir le résidu dans la cuiller même avec de l'eau. Je le reçois sur un filtre où je le lave encore à l'eau bouillante.

Une courte pratique apprend bientôt à effectuer d'une manière complète et sans perte aucune le lessivage complet de la matière dont il s'agit. La dissolution et les eaux de lavage sont en dernier lieu neutralisées par l'acide sulfurique normal, sans modification aucune de la méthode et des soins prescrits par Gay-Lussac.

Supposons qu'il ait fallu employer à la neutralisation 34 centimètres cubes d'acide normal, conformément à ce qui a été dit ; nous retranchons ce nombre de $46^{cc},2$, il nous reste donc $12^{cc},2$ qui représentent l'acide sulfurique formé par la pyrite. Ce nombre, multiplié par 32,653 et divisé

par 100, nous donne le poids du soufre cherché, soit 0,398 ou 39,8 pour 100.

Une gangue quartzeuse, barytique ou calcaire, n'apporte aucun trouble dans ce procédé.

Le résidu après le lavage doit se dissoudre sans déposer de soufre dans l'acide chlorhydrique. Il est facile de s'en assurer, car dans un essai mal conduit le soufre se sépare de la gangue sous forme de flocons légers, reconnaissables à la flamme bleue et à l'odeur d'acide sulfureux qu'ils donnent en brûlant. Quand un tel cas se présente, ce qui est fort rare et indique en général un mélange mal fait, il faut recommencer l'analyse.

Je me suis assuré, et c'était là un point essentiel, qu'il ne se dégage pas d'acide sulfureux pendant la combustion des pyrites, en recevant les gaz, soit dans une dissolution chaude d'eau régale faible additionnée de chlorure de baryum, soit, ce qui vaut mieux encore, dans une dissolution de permanganate de potasse ; on ne constate ni le précipité, ni la décoloration qui sont les indices de l'acide sulfureux.

J'ai fait quelques autres expériences pour constater l'exactitude de mon procédé ; voici en quoi elles consistent :

1° Des échantillons de pyrite, en cubes de la plus parfaite netteté, que je devais à l'obligeance de M. Combes, m'ont donné dans six analyses des quantités de soufre toujours comprises entre 53 et 54 pour 100. La formule FeS^2 n'indique que 53,3.

2° Des échantillons de pyrites naturelles et de pyrites grillées, qui provenaient de l'usine de Chauny, ont été analysés, soit dans le laboratoire de cette usine, soit dans le mien, par l'eau régale et les sels de baryte, et comparativement par mon nouveau procédé.

Ces substances ont fourni par ce double traitement des quantités de soufre dont les plus éloignées n'ont pas différé de plus de $1\frac{1}{2}$ pour 100, et qui pour la plupart se confondaient.

3° Le produit de la calcination du mélange ci-dessus indiqué, bien lessivé et saturé par l'acide chlorhydrique, donne, avec la baryte, le même poids de sulfate de baryte que par le procédé ordinaire de l'eau régale.

J'ai constaté les mêmes résultats sur plusieurs échantillons de pyrite cuivreuse.

Jusqu'ici je n'ai parlé que des pyrites de fer et de cuivre ; je vais maintenant dire deux mots de l'application de mon procédé aux pyrites *grillées*, dont les fabricants d'acide sulfurique ont tant d'intérêt à connaître la teneur en soufre et dont ils sont forcés chaque jour d'analyser un grand nombre d'échantillons.

Ici je supprime comme inutile l'emploi du sel marin. Je mêle exactement 5 grammes de pyrite grillée, 5 grammes de carbonate de soude pur et sec, 5 grammes de chlorate de potasse.

J'expose le mélange au rouge sombre dans une cuiller à projection. L'oxydation du soufre se fait lentement et sans aucune déflagration. Le reste de l'expérience ne diffère pas de celle que j'ai indiquée pour les pyrites cuivreuse et martiale. A-t-il fallu 40 centimètres cubes d'acide pour la neutralisation, c'est que les 5 grammes de pyrite grillée contenaient $0^{gr},202$ de soufre, soit $0^{gr},0404$ pour 1 gramme ou 4,04 pour 100 (1).

En terminant, j'insiste sur la nécessité d'un lavage à l'eau bouillante, qui d'ailleurs n'offre aucune difficulté; un lavage à froid serait long et parfois insuffisant. Cela tient sans doute à ce qu'il se forme avec les pyrites à gangue quartzeuse une petite quantité de silicate alcalin qui ne se dissout facilement que dans l'eau chaude.

J'ajouterai que toute perte de carbonate de soude corres-

(1) Lorsque le grillage a été mal conduit, il n'est pas rare de trouver des morceaux de pyrite contenant encore 12 à 15 pour 100 de soufre. Quand ces cas se présentent, il faut augmenter les proportions ci-dessus indiquées de carbonate de soude et de chlorate de potasse.

pond à une augmentation fictive de soufre, ce qui se comprend, puisqu'on juge de la proportion de celui-ci par le volume d'acide normal employé à achever la saturation.

Le carbonate de soude *perdu* serait à tort considéré comme ayant passé à l'état de sulfate, et le calcul de la proportion de soufre serait établi sur une base fausse.

Il est d'ailleurs facile, avec un peu de soin, d'éviter les erreurs de la nature de celle que je viens de signaler.

Je n'ai pas besoin de dire que le carbonate de soude doit être parfaitement pur et sec, et qu'il faut le peser avec autant d'exactitude que la pyrite elle-même.

Quant au chlorate de potasse et au chlorure de sodium, ce soin n'est plus nécessaire.

On peut faire varier la proportion de ce dernier sel avec la combustibilité des pyrites et l'augmenter jusqu'à ce que l'oxydation du mélange se fasse sans déflagration.

Enfin la précaution la plus nécessaire de toutes consiste à porphyriser très-finement la pyrite, et à rendre très-intime le mélange dont elle fait partie.

En résumé, le nouveau mode d'analyse des sulfures métalliques consiste dans la combustion du soufre par le chlorate de potasse, en présence du carbonate de soude. Le soufre passe tout entier à l'état d'acide sulfurique qui neutralise une partie du carbonate alcalin. L'excès de ce sel est connu par le volume d'acide sulfurique normal employé à parfaire la saturation. On retranche ce volume de celui qu'auraient exigé 5 grammes de carbonate de soude pur pour être directement neutralisés, et la différence indique l'acide sulfurique produit par la pyrite.

De la proportion d'acide sulfurique, on réduit par le calcul celle du soufre.

La nouvelle opération dont il s'agit n'exige pas plus de trente à quarante minutes : les erreurs qu'elle comporte n'excèdent pas 1 à $1\frac{1}{2}$ pour 100 du poids du soufre qu'il s'agit de déterminer.

MÉMOIRE SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE SELS DE FER, ET SUR LA NATURE HEXATOMIQUE DU FERRICUM;

PAR M. SCHEURER-KESTNER.

L'idée qu'un même corps peut avoir deux poids atomiques du moment qu'on tient compte des fonctions qu'il remplit, est due à Laurent. Il a adopté pour le fer deux poids atomiques différents, en faisant remarquer que « lorsque Fe^2 (ferrosum = 28) entre dans une combinaison, il lui imprime certaines propriétés qui la font immédiatement reconnaître, même sans l'analyse, pour un sel *ferreux*; et lorsque c'est $Fe^{\frac{4}{3}}$ (ferricum = 18,66) qui entre dans une combinaison, il lui imprime de même des propriétés caractéristiques qui la font reconnaître pour un sel *ferrique* (1). »

Fe^2 et $Fe^{\frac{4}{3}}$ se comportent comme deux métaux dont les combinaisons offrent plus de différences qu'il n'en existe entre certains sels de métaux différents.

Enfin des quantités égales d'électricité déplacent des quantités de fer représentées par Fe = 28 dans les sels ferreux, et Fe = 18,66 dans les sels ferriques.

Dans un Mémoire sur la *Formation artificielle de la glycérine* (2), M. Wurtz avait comparé les combinaisons allyliques aux composés ferriques (3) :

$$\underbrace{Fe^2Br^3}_{\text{Tribromure de fer.}} + 3\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}Ag\\(C^2H^3O)'\end{matrix}\right\}O\right]}_{\text{Acétate d'argent.}} = \underbrace{3\,AgBr}_{\text{Bromure d'argent.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Fe^2\\(C^2H^3O)'^3\end{matrix}\right\}O^3}_{\text{Acétate ferrique.}},$$

---

(1) *Méthode de Chimie de Laurent*, p. 121.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 94.

(3) Fe = 28. C = 6. O = 16.

$$\underbrace{(C^3H^5)'''Br^3}_{\text{Tribromure d'allyle.}} + 3\left[\begin{matrix}Ag\\(C^2H^3O)'\end{matrix}\Big\}O\right] = 3\,AgBr + \underbrace{\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\(C^2H^3O)^3\end{matrix}\Big\}O^3}_{\text{Triacétine.}},$$

$$\underbrace{\begin{matrix}Fe^2\\(C^2H^3O)'^3\end{matrix}\Big\}O^3}_{\text{Acétate ferrique.}} + 3\underbrace{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O}_{\text{Potasse.}} = 3\underbrace{\left[\begin{matrix}K\\(C^2H^3O)'\end{matrix}\Big\}O\right]}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\Big\}O^3}_{\text{Hydrate ferrique.}},$$

$$\underbrace{\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\(C^2H^3O)'^3\end{matrix}\Big\}O^3}_{\text{Triacétine.}} + 3\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O = 3\left[\begin{matrix}K\\(C^2H^3O)'\end{matrix}\Big\}O\right] + \underbrace{\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\H^3\end{matrix}\Big\}O^3}_{\text{Glycérine.}}.$$

Les allures du fer, dans les sels ferriques, présentant beaucoup d'analogie avec celles de l'allyle, C^3H^5, M. Wurtz considéra le ferricum ($Fe^2 = 56$) comme triatomique, et rejeta la notation proposée par Laurent (ferricum, $Fe^v = 18,66$; ferrosum, $Fe^2 = 28$).

A la suite du remarquable travail de MM. Sainte-Claire Deville et Troost *sur les densités de vapeur à des températures très-élevées* (1), M. Wurtz modifia sa manière de voir (2).

En effet, MM. Deville et Troost ont trouvé pour la densité du sesquichlorure de fer le nombre 11,39, rapporté à l'air (164,47 rapporté à l'hydrogène). En supposant que la molécule du sesquichlorure de fer forme 2 volumes de vapeur ($H^2O = 2$ volumes), la densité fournie par le calcul est 5,626, rapportée à celle de l'air, et 81,23, rapportée à celle de l'hydrogène; il faut donc doubler la molécule du sesquichlorure, et écrire Fe^4Cl^6 pour ramener ce corps à une condensation à 2 volumes; la densité calculée sur

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 257.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, p. 451 (1860).

cette nouvelle formule donne des nombres très-rapprochés de ceux de MM. Sainte-Claire Deville et Troost (11,252 et 162,46).

La notation de l'oxyde ferrique $\left.\begin{matrix} fe \\ fe \end{matrix}\right\} \Theta$ ($fe = \frac{2}{3}$ Fe 28) n'ayant pas été maintenue à cause des analogies du fer avec l'allyle triatomique, M. Wurtz compara l'hydrate ferrique au glucose :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} (G^6H^6)^{vi} \\ H^6 \end{matrix}\right\} \Theta^6}_{\text{Glucose.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} Fe^{vi} \\ H^6 \end{matrix}\right\} \Theta^6}_{\text{Hydrate ferrique.}},$$

et considéra le ferricum ($Fe^{vi} = 112$) comme hexatomique, analogue au saccharyle $(G^6H^6)^{vi}$.

Les faits suivants viennent à l'appui de cette manière de voir.

Lorsqu'on fait réagir un mélange, en proportions convenables, d'hydrate ferrique et d'acides monoatomiques ou d'hydracides (acide azotique, acide acétique, acide chlorhydrique), pendant quelques jours, à la température de + 40° centigrades, les corps mis en présence entrent en combinaison. Il se forme des composés qui sont quelquefois susceptibles de cristalliser lorsque les dissolutions obtenues ont été suffisamment concentrées.

Si l'on envisage l'hydrate ferrique comme un alcool hexatomique, ce mode de préparation revient à celui employé par MM. Berthelot et de Luca dans leurs belles recherches sur les combinaisons de la glycérine et des sucres avec les acides.

Les sels ainsi obtenus sont très-altérables; aussi ne peut-on pas dépasser la chaleur de 40° sans s'exposer à voir leurs dissolutions se décomposer. Cependant un certain degré de dilution étant nécessaire pour que la réaction soit complète, j'ai cherché à remplacer dans certains cas la

méthode précédente par une autre plus prompte et donnant immédiatement des dissolutions suffisamment concentrées pour cristalliser.

Cette seconde méthode consiste à prendre pour point de départ un sel ferreux en dissolution très-concentrée, ou même en cristaux, à y ajouter l'acide destiné à entrer en combinaison, et à oxyder le mélange par l'acide azotique. Les liqueurs obtenues ainsi abandonnent ordinairement des cristaux pendant leur refroidissement.

Enfin une troisième méthode peut être employée; elle consiste à faire agir les sels obtenus les uns sur les autres ou à combiner un acide avec un sel ferrique basique d'un acide différent du premier.

Pour obtenir de l'hydrate ferrique d'une composition déterminée, je me suis servi de l'azotate ferrique cristallisé :

$$\left.\begin{matrix} Fe^{vi} \\ 6(N\Theta^2)' \end{matrix}\right\} \Theta^6 + 18\,H^2\Theta = Fe^2O^3\,3\,NO^5 + 18\,HO,$$

dont j'ai indiqué la préparation (1) et qu'il est facile d'obnir en grandes quantités. L'azotate, pesé, a été dissous dans 100 fois son poids d'eau et précipité par l'ammoniaque en léger excès. L'oxyde préparé ainsi se lave facilement, et peut être obtenu assez exempt de sels ammoniacaux. On trouve par le calcul la quantité d'hydrate ferrique contenue dans la pâte obtenue, filtrée et exprimée entre des doubles de papier.

Tétracéto-diazotate ferrique.

Pour la préparation de ce corps, la méthode par le sel ferreux est la plus prompte et la plus facile. On fait une

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 333.

dissolution d'acétate ferreux ayant 1,250 de densité, que l'on porte à la température de + 80° centigrades; puis on y verse goutte à goutte de l'acide azotique ordinaire, non fumant. Une réaction très-vive a lieu, surtout vers la fin; le mélange bouillonne et se perd en grande partie si l'on n'a pas eu soin d'opérer dans une capsule spacieuse. Quelquefois la matière se prend en masse et forme une gelée ocreuse, le sel s'est décomposé; de l'acide acétique s'est dégagé, et lorsqu'on filtre le liquide, le filtre retient de l'hydrate ferrique pur. Pour éviter cette décomposition, qui du reste n'a lieu que dans certaines circonstances, il suffit d'ajouter à l'acétate ferreux un excès d'acide acétique. Cet acide n'empêche pas la formation du nouveau sel. En effet, on ne peut pas obtenir l'acétate ferrique neutre, comme on prépare le sulfate ou le chlorhydrate ferrique, savoir en oxydant, par l'acide azotique, les sels ferreux correspondants, additionnés des quantités nécessaires d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Lorsqu'on tient compte de la quantité d'acide azotique nécessaire pour oxyder l'acétate ferreux additionné d'acide acétique, on voit qu'il y a toujours fixation de la molécule *nitrile* dans le nouveau sel formé.

Le vase dans lequel on a opéré se tapisse pendant le refroidissement de fines aiguilles, rouges de sang, qu'on peut redissoudre dans de l'eau chauffée à 100° pour opérer une seconde cristallisation. Les aiguilles obtenues ainsi paraissent composées de petits prismes rhomboïdaux droits ayant quelquefois 1 centimètre de longueur.

Ce sel est déliquescent; son odeur rappelle à la fois l'acide acétique et les vapeurs nitreuses; la plus petite élévation de température le décompose; il est fort soluble dans l'eau, et se dissout en toutes proportions dans l'alcool. Pour le purifier, on le lave avec un peu d'alcool absolu et d'éther et on le dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; le sel est complétement insoluble dans l'éther.

Soumis à l'analyse, il a donné les nombres suivants :

1gr,489 de matière ont donné 0,413 d'oxyde de fer.

1gr,475 de matière ont donné 0,405 d'oxyde de fer.

0gr,699 de matière ont donné 0,278 d'eau et 0,428 d'acide carbonique.

0gr,574 de matière ont donné 0,232 d'eau et 0,350 d'acide carbonique.

1gr,148 de matière ont donné 46cc,35 d'azote à 18°1 et 730,8 millim. de mercure.

En centièmes :

	I	II	Théorie.	
Fer.......	19,40	19,42	Fe	19,31
Carbone...	16,68	16,60	C^8	16,55
Hydrogène.	4,45	4,48	H^{24}	4,33
Azote	4,99	»	Az^2	4,93

Ces nombres conduisent à la formule (1).

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C^2H^3O)'^4 \\ (AzO^2)'^2 \end{matrix}\right\} O^6 + 6\,H^2O,$$

qui représente le tétracéto-diazotate ferrique; son mode de formation est représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{2\left[\left.\begin{matrix} fe \\ (C^2H^3O)' \end{matrix}\right\} O\right]}_{\text{Acétate ferreux.}} + \underbrace{8\left.\begin{matrix} AzO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O}_{\text{Ac. azotique.}} = \underbrace{3\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C^2H^3O)'^4 \\ (AzO^2)'^2 \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Nouveau sel.}} + \underbrace{Az^2O^2}_{\text{Deutoxyde d'azote.}}$$

(1) fe = 28. Fe^{VI} = 112. C = 12. O = 16. N = 14. H = 1.

Le même sel peut être obtenu au moyen d'un mélange d'acide acétique et de diazotate ferrique (azotate ferrique tribasique), dont j'ai donné le mode de préparation (1) :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} Fe^{vi} \\ (Az\,\Theta^2)'^2 \\ H^4 \end{matrix}\right\}\Theta^6}_{\text{Diazotate ferrique.}} + 4\underbrace{\left[\left.\begin{matrix} \mathrm{C}^2H^3\Theta^2)' \\ H \end{matrix}\right\}\Theta\right]}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} Fe^{vi} \\ (Az\,\Theta^2)'^2 \\ (C^2H^3\Theta)'^4 \end{matrix}\right\}\Theta^6}_{\text{Nouveau sel.}} + 4H^2\Theta.$$

Mais la combinaison est lente, et il faut plusieurs jours pour qu'elle soit complète. On peut, du reste, s'assurer si la réaction est achevée, en se fondant sur la propriété qu'ont les azotates ferriques basiques d'être insolubles dans l'acide azotique (2) ; il suffit en effet de prendre un peu du mélange et d'y ajouter de l'acide azotique ; tant que la combinaison n'est pas faite, il se forme un précipité, qui cesse de se produire dès qu'elle est terminée, le nouveau sel ne donnant pas de précipité avec l'acide azotique.

La dissolution obtenue ainsi fournit une cristallisation un peu confuse, moins nette que la précédente. Ces cristaux séchés dans le vide ont donné à l'analyse les nombres suivants :

1gr,136 de matière ont donné 0,328 d'oxyde de fer.

0gr,425 de matière ont donné 0,171 d'eau et 0,252 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 336.

(2) *Loco citato*, p. 334.

proportions :

		Théorie.
Fer.........	20,21	19,31
Carbone......	16,16	16,55
Hydrogène...	4,17	4,33

Ce sel est donc, comme le précédent, du tétracéto-diazotate ferrique.

Les mêmes cristaux ont été obtenus encore :

1° En dissolvant 1 molécule d'hydrate ferrique dans un mélange composé de 2 molécules d'acide azotique et de 4 molécules d'acide acétique.

0gr,864 de cristaux obtenus ainsi ont donné 0,239 d'oxyde de fer.

En centièmes :

Fer...... 19,36.

$$\underbrace{Fe^{vi}H^6\Theta^6}_{\text{Hydrate ferrique.}} + 2\underbrace{[(Az\Theta^2)'H\Theta]}_{\text{Acide azotique.}} + 4\underbrace{\left[\begin{matrix}(C^2H^3\Theta)' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\Bigg]}_{\text{Acide acétique.}}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix}Fe^{vi} \\ (C^2H^3\Theta)'^4 \\ (Az\Theta^2)'^2\end{matrix}\right\}\Theta^6}_{\text{Nouveau sel.}} + 6H^2\Theta\,;$$

2° En faisant réagir 2 molécules d'acétate ferrique sur 1 molécule d'azotate ferrique :

$$\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}Fe^{vi} \\ (C^2H^3\Theta)'^6\end{matrix}\right\}\Theta^6\right]}_{\text{Acetate ferrique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Fe^{vi} \\ (Az\Theta^2)'^6\end{matrix}\right\}\Theta^6}_{\text{Azotate ferrique.}} = 3\left[\left.\begin{matrix}Fe^{vi} \\ (C^2H^3\Theta)'^4 \\ (Az\Theta^2)'^2\end{matrix}\right\}\Theta^6\right],$$

Le mélange de ces deux corps, fait dans les proportions convenables, fournit, après évaporation dans le vide, de

petits cristaux qui ont donné à l'analyse :

$0^{gr},928$ de matière ont donné 0,252 d'oxyde de fer.

$0^{gr},534$ de matière ont donné 0,312 d'acide carbonique.

En centièmes :

Fer.............	18,96
Carbone..........	15,91

nombres très-rapprochés de ceux obtenus pour le sel ci-dessus (1).

Diacéto-tétrazotate ferrique.

Ce sel ne peut être obtenu, comme le précédent, au moyen de sel ferreux, mais il se forme par l'action de l'acide

(1) L'acétate ferrique qui a servi dans ces expériences a été préparé en mettant de l'hydrate ferrique, en excès, en contact avec de l'acide acétique ordinaire. Au bout de dix jours de contact, le liquide séparé de l'hydrate ferrique, par filtration, avait une densité de 1,180.

Dix grammes de cette dissolution ont été bouillis avec du carbonate de chaux précipité, et la chaux dosée dans la liqueur filtrée obtenue a donné, par le calcul, l'acide acétique; le fer a été dosé à l'état d'oxyde dans une autre portion de 10 grammes. J'ai obtenu ainsi :

$1^{gr},452$ d'acide acétique $C^4 H^6 O^3$,
et $0^{gr},768$ d'oxyde ferrique.

Ce qui fait, en centièmes :

Acide acétique......	14,52
Oxyde de fer........	7,68
Eau...............	77,80

et pour l'acétate :

Acide acétique......	65,42	$C^4 H^6 O^3$.....	65,60
Oxyde de fer........	34,58	$Fe^{VI} O^3$......	34,40

Dans les conditions de cette expérience, il ne s'est donc pas formé de sels basiques.

acétique sur le tétrazotate ferrique (azotate de fer sesquibasique).

A une dissolution de ce dernier sel, d'une densité de 1,250, on ajoute un excès d'acide acétique concentré. On fait évaporer le liquide filtré, dans le vide, et il s'y forme une belle cristallisation composée de petits prismes rhomboïdaux obliques, qui sont souvent accolés en croix. Ces petits prismes, lavés avec un peu d'alcool et d'éther, ont donné à l'analyse les nombres suivants :

2gr,715 de matière ont donné 0,687 d'oxyde de fer.

0gr,920 de matière ont donné 0,257 d'acide carbonique et 0,292 d'eau.

0gr,623 de matière ont donné 50cc,0 d'azote à 17°,3 et 728,2 millimètres de mercure.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Fer.........	17,71	Fe........	18,00
Carbone.....	7,50	C^4........	7,71
Hydrogène...	3,53	H^{23}.......	3,53
Azote.......	9,12	Az^4.......	9,00

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Fe}^{\mathrm{VI}}\\(\mathrm{Az}\Theta^2)'^4\\(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\Theta)'^2\end{matrix}\right\}\Theta^6+8\mathrm{H}^2\Theta,$$

qui exprime le diacéto-tétrazotate ferrique; ce sel se forme d'après l'équation :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{Fe}^{\mathrm{VI}}\\(\mathrm{Az}\Theta^2)'^4\\\mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\Theta^6}_{\text{Tétrazotate ferrique.}}+2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\Theta)'\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right]}_{\text{Acide acétique.}}=\underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{Fe}^{\mathrm{VI}}\\(\mathrm{Az}\Theta^2)'^4\\(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\Theta)'^2\end{matrix}\right\}\Theta^6}_{\text{Nouveau sel.}}+2\mathrm{H}^2\Theta.$$

Le même corps a été obtenu au moyen de l'hydrate ferrique, de l'acide azotique et de l'acide acétique, ou bien en faisant réagir 2 molécules d'azotate ferrique sur 1 molécule d'acétate ferrique neutre. Les cristaux obtenus par l'une ou par l'autre méthode paraissaient composés des mêmes petits prismes rhomboïdaux, formés en vertu des équations suivantes :

$$\underbrace{Fe^{vi}H^6\Theta^6}_{\text{Hydrate ferrique.}} + \underbrace{2[(\mathrm{C}^2H^3\Theta)'HO]}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{4[(Az\,\Theta^2)'H\,\Theta]}_{\text{Acide azotique.}}$$

$$= \underbrace{Fe^{vi}\,4\,(Az\,\Theta^2)',\,2\,(\mathrm{C}^2H^3\Theta)'\Theta^6 + 6\,H^2\Theta}_{\text{Nouveau sel.}},$$

$$\underbrace{2\,[F^{vi}6\,(Az\,\Theta^2)'\Theta^6]}_{\text{Azotate ferrique.}} + \underbrace{F^{vi}6\,(\mathrm{C}^2H^3\Theta)'\Theta^6}_{\text{Acétate ferrique.}}$$

$$= 3\,[Fe^{vi}\,4\,(Az\Theta^2)',\,2\,(\mathrm{C}^2H^3\Theta)'\Theta^6].$$

0gr,831 du produit préparé par la première méthode ont donné 0,148 de fer.

1gr,231 du produit préparé par la seconde méthode ont donné 0,215 de fer.

Ces résultats traduits, en centièmes, donnent :

	I.	II.	Théorie.
Fer...	17,96	17,46	18,00

J'ai cherché à obtenir le même corps en faisant agir 1 molécule du tétracéto-diazotate ferrique sur 2 molécules d'acide azotique, espérant substituer 2 molécules d'acétyle

par 2 molécules de nitrile, d'après l'équation :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} Fe^{vi} \\ (\text{C}^2H^3\Theta)'^4 \\ (Az\,\Theta^2)'^2 \end{matrix}\right\}\Theta^6}_{\text{Tétracéto-diazotate.}} + 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix} (Az\,\Theta^2)' \\ H \end{matrix}\right\}\Theta\right]}_{\text{Acide azotique.}}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix} Fe^{vi} \\ (\text{C}^2H^3\Theta)'^2 \\ (Az\,\Theta^2)'^4 \end{matrix}\right\}\Theta^6}_{\text{Diacéto-tétrazotate.}} + 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix} (\text{C}^2H^3\Theta)' \\ H \end{matrix}\right\}\Theta\right]}_{\text{Acide acétique.}}.$$

La réaction entre l'acide azotique et le sel ferrique est très-vive; mais les produits obtenus prouvent qu'elle est plus complexe que ne l'indique l'équation ci-dessus; dans une opération, j'ai obtenu de petits prismes tapissant le fond de la capsule, tandis que le liquide surnageant, évaporé dans le vide, a fourni un sirop épais, sans trace de cristallisation. Les petits prismes constituaient du tétracéto-azotate ferrique.

Tétracéto-azotate ferrique.

Ce sel s'obtient quelquefois, comme nous avons vu, par une décomposition particulière de tétracéto-diazotate ferrique. Pour le préparer, on soumet pendant plusieurs jours à une température de 35° à 40°, un mélange composé de 1 molécule hydrate ferrique, 4 molécules d'acide acétique et 1 d'acide azotique. La liqueur obtenue, concentrée dans le vide, fournit des cristaux rouge-brun, formés par des prismes rhomboïdaux droits, durs et brillants qui, desséchés convenablement, ont donné à l'analyse les nombres suivants :

$1^{gr},471$ de matière ont donné 0,469 d'oxyde de fer.

$1^{gr},231$ de matière ont donné 0,397 d'oxyde de fer.

$0^{gr},784$ de matière ont donné 0,301 d'eau et 0,590 d'acide carbonique.

$0^{gr},827$ de matière ont donné 0,322 d'eau et 0,616 d'acide carbonique.

En centièmes :

	I.	II.	Théorie.	
Fer..........	22,31	22,57	Fe^{VI}...	22,85
Carbone......	20,52	20,31	C^{8}....	19,59
Hydrogène....	4,26	4,31	H^{21}....	4,28
Azote.........	»	»	Az....	»

Ces nombres conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C^2H^3O)'^4 \\ (Az\,O^2)' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^6 + 4\,H^2O,$$

qui représente le tétracéto-azotate ferrique, formé d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{2\,Fe^{VI}\,O^3}_{\text{Ox. ferrique.}} + \underbrace{8\,(C^2H^4O^2)'}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{2\,Az\,H\,O^3}_{\text{Acide azotique.}}$$

$$= \underbrace{2[Fe^{VI}\,4(C^2H^3O)'(Az\,O^2)'\,HO^6]}_{\text{Tétracéto-azotate ferrique.}} + 5\,H^2O.$$

Le même sel a été obtenu en faisant réagir une molécule d'acétate ferrique sur une molécule de diazotate ferrique

(azotate tribasique) et une molécule d'acide acétique :

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C^2H^3O)'^6 \end{matrix}\right\} O^6 + \left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (AzO^2)'^2 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^6 + 2\left[\left.\begin{matrix} (C^2H^3O)' \\ H \end{matrix}\right\} O\right]$$

Acétate ferrique. Diazotate ferrique. Acide acétique.

$$= 2 \left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C^2H^3O')'^4 \\ (AzO^2)' \\ H \end{matrix}\right\} O^6 + 2\,H^2O.$$

Tétracéto-azotate.

Les petits prismes obtenus ainsi ont donné à l'analyse :

0gr,236 de matière ont donné 0,075 oxyde de fer = 0,053 de fer.

0gr,422 de matière ont donné 0,300 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Fer.......	22,45	Fe^{VI}...	22,85
Carbone...	18,95	C^8....	19,59

Le tétracéto-azotate ferrique est moins déliquescent que les sels précédents ; il est fort soluble dans l'eau et dans l'alcool et se décompose très-facilement lorsqu'on le fait bouillir avec l'eau ou qu'on le chauffe même légèrement.

Triacéto-azotate ferrique.

Lorsqu'on fait un mélange de 2 molécules d'hydrate ferrique, 3 molécules d'acide acétique et 1 d'acide azotique, et qu'on le laisse reposer pendant trois jours à une chaleur modérée (30 à 32° centigrades), on obtient une liqueur brune, semblable aux dissolutions des sels ci-dessus, et qui,

évaporée dans le vide, fournit des cristaux bien définis d'une couleur rouge foncée, rappelant celle du ferricyanure de potassium, et qui tapissent le fond de la capsule. Ces cristaux sont formés de petits prismes rhomboïdeaux obliques, aplatis, fort solubles dans l'eau, et en toutes proportions dans l'alcool, insolubles dans l'éther, très-facilement décomposables par la chaleur ou par l'eau bouillante, en oxyde de fer qui se dépose, et en un mélange d'acides acétique et azotique qui se dégagent. Ces cristaux, desséchés dans le vide, ont été soumis à l'analyse et ont donné les nombres suivants :

$0^{gr},633$ de matière ont donné 0,236 d'oxyde de fer.

$0^{gr},728$ de matière ont donné 0,272 d'oxyde de fer.

$0^{gr},6185$ de matière ont donné 0,221 d'eau, et 0,400 d'acide carbonique.

$0^{gr},7200$ de matière ont donné 0,250 d'eau, et 0,461 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.		
Fer......	26,09	26,15	Fe^{VI}	26,60
Carbone...	17,63	17,38	C^6	17,10
Hydrogène.	3,96	3,74	H^{15}	3,56
Azote.....	»	»	Az	3,32

nombres qui s'accordent avec la formule

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C^2H^3O)'^3 \\ (AzO^2)' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^6 + 2H^2O,$$

qui représente le triacéto-azotate ferrique, formé d'après

l'équation suivante :

$$Fe^{VI}H^6\Theta^6 + 3[(\text{C}^2H^3\Theta)'HO] + AzH\Theta^3$$
$$= Fe^{VI}(\text{C}^2H^3\Theta)'^3(Az\Theta^2)'H^2\Theta^6 + 4H^2\Theta.$$

Ce sel se formerait aussi en faisant agir une molécule d'acétate ferrique sur une molécule de diazotate ferrique (azotate tribasique) :

$$\underbrace{Fe^{VI}(\text{C}^2H^3\Theta)'^6\Theta^6}_{\text{Acétate ferrique.}} + \underbrace{Fe^{VI}(Az\Theta^2)'^2H^4\Theta^6}_{\text{Diazotate ferrique.}}$$
$$= \underbrace{2[Fe^{VI}(\text{C}^2H^3\Theta)'^3(Az\Theta^2)'H^2\Theta^6]}_{\text{Triacéto-azotate ferrique.}}.$$

J'ai cherché à obtenir un composé analogue au triacéto-azotate, dans lequel une molécule d'acétyle serait remplacée par du nitrile, en traitant le diazotate ferrique par une molécule d'acide acétique :

$$\underbrace{Fe^{VI}(Az\Theta^2)'^2H^4\Theta^6}_{\text{Diazotate ferrique.}} + 2\,\underbrace{\text{C}^2H^3\Theta.HO}_{\text{Acide acétique.}}$$
$$= \underbrace{Fe^{VI}(Az\Theta^2)'^2,\ (\text{C}^2H^3\Theta)'^2,\ H^2\Theta^6}_{\text{Diacéto-diazotate ferrique.}} + 2H^2\Theta.$$

2 molécules d'azotate ferrique cristallisé ont été précipitées par l'ammoniaque : l'oxyde de fer recueilli sur un filtre, après lavage, a été exprimé, puis mis en contact avec 1 molécule de cristaux du même azotate et 4 molécules d'acide acétique. Le mélange a été enfermé dans un flacon et fréquemment agité. Au bout de quatre jours, la dissolution de tout l'hydrate ferrique était faite. Pour obtenir une dissolution aussi concentrée que possible, il n'a pas été ajouté d'eau au mélange ; l'hydrate de fer exprimé a été mis en contact avec les cristaux et de l'acide acétique cris-

tallisable. Les cristaux de l'azotate ferrique se sont dissous en même temps que l'hydrate. Le liquide obtenu, évaporé dans le vide, a fourni des petits prismes aplatis qui ont donné à l'analyse les mêmes nombres que le sel ci-dessus :

$$\mathrm{Fe}^{\mathrm{VI}}(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\mathrm{O})'^3(\mathrm{AzO}^2)'\mathrm{H}^2\mathrm{O}^6 + 4\mathrm{H}^2\mathrm{O}.$$

La réaction a donc été plus complexe, et s'est opérée de la manière suivante :

$$3\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{Fe}^{\mathrm{VI}}\\(\mathrm{AzO}^2)'^2\\\mathrm{H}^4\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^6\right]}_{\text{Diazotate ferrique.}} + 6\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\mathrm{O})'\\\mathrm{H}^1\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$$

$$= 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{Fe}^{\mathrm{VI}}\\(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\mathrm{O})'^3\\(\mathrm{AzO}^2)'\\\mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^6\right]}_{\text{Triacéto-acétate ferrique.}} + 4\underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{Fe}^{\mathrm{VI}}\\(\mathrm{AzO}^2)'\\\mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^6}_{\text{Tétrazotate ferrique.}} + 3\mathrm{H}^2\mathrm{O},$$

c'est-à-dire qu'il s'est formé, outre le triacéto-azotate, encore du tétrazotate ferrique (azotate ferrique sesquibasique) qui est resté dans le liquide surnageant les cristaux; ce liquide, évaporé dans le vide, a formé une liqueur sirupeuse épaisse qui n'a plus fourni de cristaux, et qui précipitait par l'acide azotique (caractère distinctif des azotates de fer basiques).

Dans leur ébullition avec l'eau, les sels ci-dessus se décomposent; les acides acétique et azotique se dégagent, et de l'oxyde de fer se dépose au sein du liquide. Leur mode de décomposition par l'eau bouillante est donc différent de

celui qu'éprouvent dans les mêmes circonstances les azotates de fer; ces derniers abandonnent, au lieu d'oxyde de fer pur, des sels plus basiques. Pour vérifier ce fait, l'hydrate ferrique précipité par l'ébullition d'un acéto-azotate, bien lavé, a été bouilli avec une quantité pesée de carbonate de soude pur; la dissolution bouillie, avec l'hydrate ferrique, a été filtrée et titrée au moyen d'acide sulfurique; le titre trouvé a correspondu à la quantité de carbonate de soude employée, ce qui prouve l'absence des acides dans le précipité formé par l'ébullition des acéto-azotates.

Dichlorure de triacétate ferrique.

Un mélange composé de 1 molécule d'hydrate ferrique, de 2 molécules d'acide acétique et de 1 d'acide chlorhydrique, abandonné pendant deux à trois jours à lui-même à la chaleur de 40°, forme un liquide rouge-jaunâtre qui, évaporé dans le vide, fournit des cristaux microscopiques. Ces cristaux, solubles dans l'eau et l'alcool, ont donné à l'analyse les nombres suivants :

1gr,794 de matière ont donné 1,212 de chlorure d'argent.

1gr,481 de matière ont donné 0,547 d'oxyde de fer.

0gr,328 de matière ont donné 0,110 d'eau et 0,198 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, produisent :

	Expérience.		Théorie.
Fer.........	25,87	Fe^{VI}.....	26,00
Carbone.....	16,46	C^6......	16,70
Hydrogène...	3,81	H^{14}.....	3,71
Chlore......	16,66	Cl^2.....	16,47

Ces nombres correspondent à la formule

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C^2H^3O)'^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^5 Cl^2 + 2H^2O,$$

qui représente le dichlorure de triacétate ferrique. Les cristaux obtenus ainsi ne sont pas bien définis; il est plus facile de préparer ce corps, en partant du chlorure ferreux (1). En effet, il suffit de dissoudre le chlorure ferreux

---

(1) En cherchant à obtenir des sels analogues contenant des acides diatomiques (acide sulfurique), j'ai fait les remarques suivantes :

Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique, de 1,180 de densité, des cristaux de chlorure ferreux à froid, ces cristaux se désagrégent peu à peu, et il se forme un précipité cristallin vert clair, ne contenant pas trace d'acide sulfurique et ayant la composition suivante :

$$2\begin{pmatrix} fe \\ Cl \end{pmatrix} + 3H^2O.$$

La liqueur, chauffée à 80° degrés centigrades, redissout ces cristaux qui se déshydratent davantage; par le refroidissement on obtient de petits cristaux brillants qui contiennent :

$$2\begin{pmatrix} fe \\ Cl \end{pmatrix} + H^2O.$$

La dissolution surnageante, évaporée doucement, laisse déposer une masse cristalline blanche, ne contenant point d'acide chlorhydrique, qui, séchée entre des doubles de papier, a donné à l'analyse les nombres suivants :

0gr,723 de matière ont donné 0,261 d'oxyde de fer.

0gr,553 de matière ont donné 0,590 de sulfate de baryte.

Ces nombres conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix} fe^2 \\ (SO^2)'' \end{matrix}\right\} O^2 + 4H^2O,$$

qui exige :

	Théorie.	Expérience.	
Fer...............	25,00	25,27	
Acide sulfurique...	35,71	34,52	
Eau...............	32,14	30,99	par différence.
Oxygène.........	7,15	7,22	

cristallisé, dans une quantité convenable d'acide acétique, de chauffer cette dissolution à 80° et d'y ajouter lentement de l'acide azotique. La réaction est très-vive ; des vapeurs rutilantes, se dégagent et on obtient une dissolution qui, lorsqu'elle est suffisamment concentrée, abandonne en se refroidissant de petits prismes rhomboïdaux (obliques ?). En laissant reposer pendant quelques jours la liqueur séparée de ces cristaux, on trouve le fond de la capsule tapissé de cristaux volumineux, très-durs, noirs par réflexion, rouges par transparence, qui offrent la même composition que les petits cristaux ci-dessus. Ces cristaux, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, sont moins déliquescents que les sels décrits précédemment. Desséchés, ils ont donné à l'analyse les nombres suivants :

0gr,956 de matière ont donné 0,355 d'oxyde de fer.

0gr,644 de matière ont donné 0,220 d'eau et 0,397 d'acide carbonique.

0gr,956 de matière ont donné 0,631 de chlorure d'argent.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Fer..........	25,95	Fe^{VI}.....	26,00
Oxygène.....	11,10	Θ^3.....	11,15
Chlore......	16,32	Cl^2.....	16,47
Hydrogène...	0,46	H^2......	0,47
Carbone.....	16,76	C^6.....	16,70
Eau.........	30,06	$H^{14}O^7$...	29,21
	100,65		100,00

Ces résultats conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C^2H^3\Theta)'^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \Theta^5 Cl^2 + 2H^2\Theta,$$

qui représente le dichlorure de triacétate ferrique, formé

selon l'équation

$$24\left.\begin{matrix}fe\\Cl\end{matrix}\right\}+4\left.\begin{matrix}(Az\,\Theta^2)'\\H\end{matrix}\right\}\Theta+9\left.\begin{matrix}(G^2H^3\Theta)'\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Chlorure ferreux. — Acide azotique. — Acide acétique.

$$=3\left[\left.\begin{matrix}Fe^{VI}\\(G^2H^3\Theta)'^3\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^5Cl^2\right]+3\left.\begin{matrix}Fe^{VI}\\Cl^6\end{matrix}\right\}+2Az^2\Theta^2+2H^2\Theta.$$

Nouveau sel. — Chlorure ferrique.

Il se forme donc, en même temps que le bichlorure de triacétate ferrique, du perchlorure ferrique qui reste en dissolution dans les eaux mères ; en effet, à mesure que les cristaux du dichlorure se déposent, le liquide surnageant jaunit de plus en plus, ce qui est dû à ce que la proportion de chlorure ferrique qui s'y trouve, augmente, tandis que celle du dichlorure diminue.

Les petits cristaux ont été analysés aussi, et ont donné les résultats suivants :

1gr,099 de matière ont donné 0,399 d'oxyde de fer.

1gr,011 de matière ont donné 0,713 de chlorure d'argent.

0gr,462 de matière ont donné 0,152 d'eau et 0,278 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, fournissent des nombres qui se rapprochent de ceux trouvés pour les gros cristaux :

	Expérience.		Théorie.
Fer......	25,38	Fe^{VI}...	26,00
Oxygène...	10,50	Θ^3....	11,15
Chlore....	16,49	Cl^2....	16,47
Hydrogène.	0,47	H^2....	0,47
Carbone..	16,47	G^6....	16,70
Eau......	29,70	$H^{14}\Theta^7$.	29,21
	99,01		100,00

Triacétate ferrique.

Le dichlorure traité par l'oxyde d'argent échange 2 atomes de chlore contre 1 atome d'oxygène, car il se forme du chlorure d'argent. On obtient ainsi un liquide rouge, qui, évaporé dans le vide, devient sirupeux et doit contenir le corps

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} F^{VI} \\ (C^2H^3O)'^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Triacétate ferrique.}},$$

mais que je n'ai pas pu obtenir cristallisé. La dissolution du triacétate ferrique se décompose très-promptement à la température ordinaire et forme une gelée ocreuse.

La plupart des sels ferreux peuvent être transformés en sels diacides, lorsqu'ils sont additionnés d'un acide monoatomique et oxydés par l'acide azotique; mais, en général, les sels ferreux qui, oxydés directement par l'acide azotique, ne donnent pas de précipités, ne sont pas susceptibles d'être transformés en sels ferriques diacides; dans ce cas, ces sels forment des composés basiques solubles. Il en est ainsi du sulfate ferreux qui, dans ces conditions, produit du sulfate sesquibasique, sur lequel l'acide acétique ne paraît pas avoir d'autre action que de le transformer en sulfate ferrique et acétate ferrique qui ne cristallisent pas :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} (SO^2)'' \\ fe \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{lfate ferreux.}} + 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix} (AzO^2)' \\ H \end{matrix}\right\} O\right]}_{\text{Acide azotique.}} + 2H^2O = 3\underbrace{\left[\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (SO^2)''^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^6\right]}_{\text{Disulfate ferrique.}} + Az^2O^2.$$

En prenant pour le fer dans les sels ferriques le poids atomique $Fe = 28$, les formules des sels décrits dans ce Mémoire deviennent les suivantes :

(1) $Fe^{VI}(C^2H^3O)'^2(AzO^2)'^4O^6+8H^2O=Fe^2O^3, 2AzO^5, C^4H^3O^3+8H$

(2) $Fe^{VI}(C^2H^3O)'^3(AzO^2)'H^2O^6+2H^2O=2Fe^2O^3, AzO^5 3C^4H^3O^3+$

(3) $Fe^{VI}(C^2H^3O)'^3H^3O^5Cl^2+2H^2O=2Fe^2O^3Cl^2H^2 3C^4H^3O^3+5HO$

(4) $Fe^{VI}(C^2H^3O)'^3H^3O^6=2Fe^2O^3 3C^4H^3O^3$.

(5) $Fe^{VI}(C^2H^3O)'^4(AzO^2)'^2O^6+6H^2O=Fe^2O^3 AzO^5, 2C^4H^3O^3+6H$

(6) $Fe^{VI}(C^2H^3O)'^4(AzO^2)'HO^6+4H^2O=2Fe^2O^3 4C^4H^3O^3, AzO^5+8$

En donnant à ces composés des formules rationnelles et conservant $Fe = 28$, ils deviennent :

(1) $2(Fe^2O^2, 3AzO^5) + (Fe^2O^3 3C^4H^3O^3 + 24HO$.

(2) $Fe^2O^3, AzO^5 + Fe^2O^3 3C^4H^3O^3 + 2HO$.

(3) $2(Fe^2Cl^3) + 3(Fe^2O^3, 3C^4H^3O^3) + 5(Fe^2O^3HO) + 16HO$.

(4) $Fe^2O^3, 3C^4H^3O^3, Fe^2O^3HO$.

(5) $Fe^2O^3 3AzO^5 + 2(Fe^2O^3 3C^4H^3O^3) + 18HO$.

(6) $Fe^2O^3 2AzO^5 + Fe^2O^3 AzO^5 + 4(Fe^2O^3, 3C^4H^3O^3) + 12HO$.

De ces formules l'oxyde ferrique ressort comme triatomique ; mais il faudrait toutes les doubler, et par conséquent les compliquer encore davantage, du moment que Fe^2Cl^3 doit s'écrire Fe^4Cl^6.

Constitution des sels ferriques basiques.

Le poids atomique du ferricum étant $Fe = 112$, la composition des azotates basiques de ce métal ne peut pas s'exprimer par

$$Fe^2O^3AzO^5 + Fe^2O^3HO,$$
$$Fe^2O^3AzO^5 + 2Fe^2O^3HO,$$
$$Fe^2O^3AzO^5 + 3Fe^2O^3HO\ (1).$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 337.

M. Wurtz a démontré au moyen des composés polyéthyléniques que les radicaux polyatomiques ont la propriété de s'accumuler dans une seule et même combinaison; des exemples de pareilles accumulations sont cités dans le Mémoire sur l'acide lactique de MM. Wurtz et Friedel (1).

En comparant les composés ferriques basiques aux composés polyéthyléniques de MM. Wurtz et Lourenço, on voit qu'on peut les exprimer de la même manière :

$$Fe^2O^3AzO^5 + Fe^2O^3HO = \underbrace{\left.\begin{Bmatrix} 3\,Fe^{vi} \\ (Az\Theta^2)'^3 \\ H^3 \end{Bmatrix}\Theta^{12}\right.}_{\text{Triazotate triferrique.}},$$

$$Fe^2O^3AzO^5 + 2\,Fe^2O^3HO = \underbrace{\left.\begin{Bmatrix} 6\,Fe^{vi} \\ (Az\Theta^2)'^4 \\ H^8 \end{Bmatrix}\Theta^{24}\right.}_{\text{Tétrazotate hexaferrique.}},$$

$$Fe^2O^3AzO^5 + 3\,Fe^2O^3HO = \underbrace{\left.\begin{Bmatrix} 4\,Fe^{vi} \\ (Az\Theta^2)'^2 \\ H^6 \end{Bmatrix}\Theta^{16}\right.}_{\text{Diazotate tétraferrique.}},$$

$$Fe^2O^3SO^3 + 2\,Fe^2O^3HO\ \text{(Soubeiran)}.\ \underbrace{\left.\begin{Bmatrix} 6\,Fe^{vi} \\ (S\Theta^2)''^2 \\ H^8 \end{Bmatrix}\Theta^{24}\right.}_{\text{Disulfate hexaferrique.}},$$

$$Fe^2O^3SO^3 + Fe^2O^3HO\ \text{(Berzélius)}.\ \underbrace{\left.\begin{Bmatrix} 2\,Fe^{vi} \\ (S\Theta^2)'' \\ H^4 \end{Bmatrix}\Theta^{18}\right.}_{\text{Sulfate diferrique.}},$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 123.

Dans un Mémoire sur les oxydes métalliques, représentés par les formules

$$Mt^4H^6\Theta^6$$

et

$$Mt^2H^4\Theta^4,$$

M. Lavroff (1) avait écrit certains sels de fer basiques :

$$Fe^4Ac.H^5O^6.$$

Mais dans plusieurs analyses d'azotates et de sulfates basiques la quantité d'eau trouvée ne satisfait pas à la formule ci-dessus, tandis qu'elle correspond aux formules générales suivantes :

$$3Mt^4\,3Ac.H^3\Theta^{12},$$
$$4Mt^4\,2Ac.H^6\Theta^{16},$$
$$6Mt^4\,4Ac.H^8\Theta^{24}.$$

M. Lavroff avait formé une série comprenant les termes suivants :

$$Mt^4.2Ac.H^4\Theta^6 — Fe^{VI}(\text{C}^2H^3\Theta)'^2H^4\Theta^6,$$
(1) $Mt^4.3Ac.H^3\Theta^6,$
(2) $Mt^4.4Ac.H^2\Theta^6,$
(3) $Mt^4.5Ac.H\Theta^6,$
$Mt^4.6Ac.\Theta^6.$ — Sels neutres.

Les termes (1), (2), (3) n'avaient pas de représentants dans la série du ferricum. Le terme (1) n'a pas de représentants autres qu'une combinaison (?) incristallisable des deux azotates basiques

$$\underbrace{Fe^{VI}.2Az\Theta^2.H^4\Theta^6}_{\text{Azotate tribasique.}}+\underbrace{Fe^{VI}4Az\Theta^2H^2\Theta^6}_{\text{Azotate sesquibasique.}}=2[\underbrace{Fe^{VI}3Az\Theta^3H^3\Theta^6}_{\text{Azotate intermédiaire.}}],$$

(1) *Répertoire de Chimie pure*, p. 442 (1860).

ou le triacétate ferrique qui n'a pas pu être obtenu cristallisé.

Le terme (2) a pour représentant le triacéto-azotate ferrique

$$\mathrm{Fe^{vi}}(\mathrm{C^2H^3O})'^3(\mathrm{AzO^2})'\mathrm{H^2O^6}.$$

Le terme (3) est représenté par le tétracéto-azotate ferrique

$$\mathrm{Fe^{vi}}(\mathrm{C^2H^3O})'^4(\mathrm{AzO^2})'\mathrm{HO^6}.$$

Cette série, pour le ferricum, se trouve donc complète.

Enfin le composé chloré se rattache à la formule générale

$$\mathrm{Mt^4A^3H^3O^5R^2},$$

dérivée du terme (1) dans lequel 1 atome d'oxygène est substitué par 2 atomes de chlore.

LETTRE DE M. ED. DESAINS

à MM. les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique.

Paris, 20 octobre 1861.

« Messieurs,

» Vous avez publié dans les *Annales* (t. LXIII, p. 129 et suivantes) ce que vous avez pu vous procurer des travaux de M. Wertheim sur la capillarité. Permettez-moi de vous prier d'y ajouter les détails d'une expérience sur le même sujet que M. Wertheim a faite dans mon cabinet de physique, postérieurement à celles dont vous avez eu connaissance, et d'expliquer en même temps l'occasion à laquelle elle a été faite.

» J'avais présenté à l'Académie, le 8 décembre 1856,

un Mémoire (1) imprimé par extrait dans les *Comptes rendus* (t. XLIII, p. 1080) dans lequel je rapportais une expérience relative à l'ascension de l'eau entre deux lames parallèles, complétement d'accord, ainsi que la mesure connue de Gay-Lussac, avec la théorie de Laplace, et par suite contradictoire aux résultats annoncés par Simon de Metz.

» Au mois de mai 1857, M. Wertheim publia dans les *Comptes rendus* la Note que vous avez reproduite dans les *Annales* (p. 194) où il semble confirmer les travaux de Simon. Alors j'allai trouver M. Wertheim et le priai de venir faire une expérience avec mes appareils et en suivant ma méthode. M. Wertheim se prêta à mon désir avec la meilleure volonté. Il trouva les nombres suivants que j'ai inscrits, séance tenante, sur mon cahier d'expériences.

13 *juin* 1857.

Température de l'eau....................	18°
Élévation de l'eau entre les lames.........	$16^{mm},60$
Distance des lames......................	$0^{mm},915$

» Pour comparer ce résultat à la théorie, je calcule la distance des lames d par la formule de Laplace

$$\frac{a^2}{d} = h + d \times 0,107,$$

dans laquelle a^2 est une constante, savoir : $15^{mm},11$ pour la température de $8^{o},5$ et $15,11\,[1 - 0,00185\,(t - 8,5)]$ pour la température t. Je trouve ici $d = 0,885$ au lieu de 0,915, la différence 0,03 tombe dans les limites des erreurs de mesure.

» M. Wertheim me dit aussitôt que les glaces dont il s'é-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI.

tait servi auparavant étaient moins bien mouillées que les miennes, et attribua à cette cause la différence de ses expériences antérieures avec le résultat qu'il venait d'obtenir. Puis il m'engagea à séparer mes glaces en plaçant aux angles des lames très-minces de verre au lieu de fils de cuivre. J'ai publié dans les *Comptes rendus* (t. XLV, p. 228) une observation faite ainsi, et si je n'ai point parlé dans ma Note de l'expérience faite par M. Wertheim et du conseil qu'il m'avait donné, c'est qu'il m'avait prié de ne pas le faire alors.

» Je termine, en rassemblant dans un tableau les expériences que j'ai citées dans le courant de cette lettre sur l'élévation de l'eau entre des lames parallèles et en les comparant avec la théorie de Laplace.

OBSERVATEURS.	TEMPÉRATURE de l'eau.	ÉLÉVATION de l'eau.	DISTANCE DES LAMES.		DIFFÉRENCES.
			Observée.	Calculée.	
	o	mm	mm	mm	
Gay-Lussac..........	16	13,574	1,069	1,088	— 0,019
Ed. Desains.........	8,75	17,79	0,84	0,845	— 0,005
Id............	19,5	16,47	0,882	0,894	— 0,012
Id............	25	19,17	0,76	0,76	"
Wertheim..........	18	16,67	0,915	0,885	+ 0,03

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES CENTRES D'ACTION OU FOYERS DES SURFACES ISOLANTES ÉLECTRISÉES;

Par M. Moïse LION,
Professeur à Beaune.

---

1. Jusqu'à ce jour, dans les expériences faites sur les corps isolants électrisés, il n'a été tenu compte, ni de la forme des corps qui exercent l'attraction, ni de la forme des corps qui la subissent, ni des positions relatives de ces corps. Si l'on s'est occupé de l'étendue ou des distances, ce n'a été que pour comparer les intensités des actions totales produites par des surfaces de grandeurs différentes ou dans diverses sphères d'action. On ne s'est point demandé si les modes de manifestation de l'électricité variaient aux différents points d'une même surface isolante, bien que l'on ait cherché quelle est la distribution ou quel est le mouvement de l'électricité à l'intérieur des corps. Tout ce que l'on connaît à cet égard, c'est la résistance que les corps isolants opposent à la propagation de l'électricité, c'est leur polarisation sous l'action inductive d'un corps électrisé, c'est enfin la différence de leurs pouvoirs inductifs. (Expériences de M. Matteucci et de M. Faraday.)

Restait à faire l'analyse expérimentale des corps isolants électrisés, lignes, surfaces ou solides, et de leurs actions sur des corps influencés, en soumettant les uns et les autres à des variations méthodiques de formes, de grandeurs et de positions relatives.

Tel a été l'objet de ce travail.

Électroscope explorateur. — Et d'abord, pour apprécier la répartition de l'électricité, ou plutôt les variations

de la force attractive ou répulsive aux différents points d'une surface électrisée, j'ai construit un électroscope particulier que je nomme *électroscope explorateur*.

Cet électroscope consiste essentiellement en un triangle isocèle de mince feuille de cuivre battu, telle qu'en emploient les relieurs. Ce triangle, qui a 1,5 à 2 millimètres de base sur 13 à 15 millimètres de hauteur, est fixé, par sa base seulement et de manière que son plan soit horizontal, à l'extrémité inférieure d'un fil de soie très-fin servant à le suspendre à un support (1).

En faisant passer lentement sous ce triangle, à quelque distance, parallèlement à son plan, divers polygones ou polyèdres isolants électrisés, je lui voyais accomplir d'abord un mouvement angulaire horizontal autour du fil de suspension, ensuite un mouvement d'inclinaison dans son plan vertical, de telle sorte que son axe se dirigeait constamment vers le point de la surface électrisée où l'attraction était maximum. De plus, à mesure que l'on rapprochait du triangle ce foyer d'attraction, le premier inclinait son axe davantage et désignait plus visiblement le dernier, en dardant de plus près sur lui sa pointe libre.

J'appelle *principal foyer électrique* le point d'une surface isolante où l'action électrique est maximum ; *foyer électrique secondaire*, le point où elle est plus intense que sur chacun des autres points de la surface, le foyer principal excepté.

2. *Foyers électriques*. — Explorant avec cet instrument des polygones et des polyèdres isolants électrisés par frottement, j'ai trouvé :

Pour les polygones convexes ou étoilés :

(1) Avec un fil de soie, on peut à la fois apprécier les attractions et les répulsions, mais il faut décharger le triangle métallique à chaque instant, pour n'avoir que les attractions ; avec un fil et un support métallique, on ne peut apprécier que les attractions, mais l'effet dure autant que l'action électrique de la surface éprouvée.

1° Un foyer d'attraction unique, situé au centre de figure, quand le polygone était régulier ou seulement équilatéral (triangle équiangle, carré, losange, polygones réguliers quelconques, cercle) ;

2° Un principal foyer d'attraction situé au centre de symétrie ou de gravité, et un foyer d'attraction secondaire situé à chaque intersection de deux bissectrices d'angles, placée à l'intérieur de la figure, ou à chaque foyer géométrique, s'il y en avait, quand le polygone n'était pas équilatéral (triangles scalènes, parallélogrammes, trapèzes, polygones irréguliers, ellipses) ;

Pour les polyèdres :

1° Sur le prisme et sur le cylindre, une ligne d'attraction maxima formée par le milieu des génératrices;

2° Sur les pyramides et sur les cônes, une ligne d'attraction maxima située entre le sommet et le milieu de la génératrice, variant de position, entre ces limites, avec le rayon de la base et la hauteur du solide ;

3° Sur le tronc de pyramide et sur le tronc de cône, une ligne d'attraction maxima, située entre la plus petite base et le milieu de la hauteur, et variant de position entre ces limites, avec la hauteur et le rapport des deux bases ;

4° Sur la sphère, absence de tout foyer d'attraction prépondérant, les actions étant égales et normales à la surface ;

5° Sur l'ellipsoïde allongé, engendré par la révolution de la génératrice autour du grand axe, trois parallèles d'attraction plus intense, formant les circonférences des cercles qui passent, perpendiculairement à l'axe, un par le centre et un par chaque foyer géométrique de l'ellipse génératrice ;

6° Sur le sphéroïde aplati ou sur l'ellipsoïde engendré par la révolution de la génératrice autour du petit axe, un foyer d'attraction occupant, dans chaque hémisphère, l'extrémité du petit axe, le pôle.

3. *Foyers des faces opposées aux faces frottées.* —

Foyers de répulsion. — Lois des surfaces et des distances. — J'ai constaté aussi, avec l'électroscope explorateur :

1° Que sur des lames minces isolantes, les faces parallèles et opposées aux faces frottées ont des foyers d'attraction situés aux mêmes points que ces dernières, mais doués d'une action moins intense, comme si c'étaient simplement ceux-ci agissant à travers la substance isolante ;

2° Que les foyers d'attraction sont aussi des foyers de répulsion, pour des objets isolés et mobiles ayant la même électricité que la surface mise en leur présence ;

3° Que l'action attractive ou répulsive exercée par le foyer électrique est en raison directe de la surface électrisée et en raison inverse du carré des distances.

4. *Champ des égales actions électriques.* — Inférant de ces premières expériences, d'une part que le champ des égales actions électriques des surfaces isolantes devait constituer dans l'espace un polyèdre en rapport de forme et de grandeur avec la surface électrisée, d'autre part que tous les effets de l'électricité, physiques, physiologiques et chimiques, devaient être à leur maximum d'intensité aux foyers d'attraction mêmes, j'ai institué un ensemble d'expériences dont les résultats ont pleinement confirmé mes prévisions.

Les voici par ordre.

5. *Attraction.* — J'ai disposé horizontalement un rectangle isolant recouvert d'une couche régulière de limaille de fer, devant le plateau de verre d'une machine électrique, à hauteur de l'axe, de manière que le long côté du rectangle fût parallèle à la largeur de la zone circulaire du plateau qui passait entre les coussins et dépassât cette zone de quelques centimètres sur chaque bord. Faisant alors tourner le plateau de verre, j'ai vu celui-ci attirer et enlever la limaille en quantités telles sur les diverses parties du rectangle, qu'il s'y est formé un courbe régulière, concave vers le plateau, ayant sa base parallèle à la largeur de la zone

qui passait entre les coussins frotteurs et son sommet sur une perpendiculaire au plateau menée par le milieu de cette zone ou couronne. Cette figure s'élargissait moins qu'elle ne se creusait, jusqu'à sa limite d'accroissement, à mesure qu'on multipliait le nombre des tours du plateau, ou qu'on augmentait la longueur de la zone frottée, en employant de plus longs coussins frotteurs.

En appliquant un papier humide sur la limaille où s'était dessinée cette courbe, j'ai pu la relever, sans en altérer la forme ni la grandeur.

Un tel rectangle devient ainsi un électromètre, sur lequel la force électrique trace elle-même, à chaque instant, les coordonnées de ses intensités aux différents points ou lignes de la surface frottée (1).

6. *Effets lumineux.* — J'ai disposé de la même manière que ce rectangle, mais à diverses distances et dans une chambre obscure, une règle de fer, en face du plateau de verre de la machine électrique, pendant qu'un assistant faisait tourner le plateau. A la moindre distance des deux objets, une ligne d'étincelles qui traversait toute la largeur de la zone frottée et en dépassait encore les bords, unissait la règle au plateau. A une plus grande distance de la règle au plateau, cette ligne d'étincelles décroissait symétriquement sur les deux extrémités. A une distance encore plus grande de la règle au plateau, la ligne d'étincelles se raccourcissait encore par ses extrémités ; et cela continuait ainsi, jusqu'à ce que cette ligne fût réduite, avant de disparaître, à une étincelle unique placée sur une ligne droite perpendiculaire au plateau et passant par le milieu de la zone électrisée.

7. *Explosions et commotions.* — J'ai fait passer devant

(1) Comme application pratique, cet électromètre peut servir à déterminer la valeur des parties essentielles d'une machine électrique : du plateau, des coussins des amalgames, et fixer les constructeurs sur le choix des substances et des formes.

la zone électrisée, parallèlement au plateau et à une distance convenable, tantôt la bouteille de Leyde, tantôt un autre objet conducteur, par exemple l'articulation d'un doigt. Le pétillement, le bruit des petites explosions successives, augmentait régulièrement à partir de chaque bord jusqu'au milieu de la largeur de la zone électrisée, et diminuait en allant du milieu vers l'un ou vers l'autre bord. En même temps, les commotions éprouvées par le doigt croissaient ou décroissaient d'intensité comme le bruit de ces explosions.

Je n'ai point fait d'expériences sur les effets calorifiques, magnétiques ou chimiques ; mais des faits précédents on peut conclure qu'ils obéissent aux mêmes lois.

8. *Effets mécaniques produits par les foyers électriques.* — Les phénomènes précédents m'ont naturellement conduit à l'étude d'un certain nombre d'effets mécaniques produits par les centres ou foyers d'attraction.

Voici les expériences les plus saillantes à ce sujet :

J'ai présenté normalement et en dessous, à la surface de diverses figures électrisées de *substances isolantes*, horizontales ou inclinées à l'horizon, à l'extrémité d'un axe quelconque de chaque figure, les périmètres de divers polygones légers (de papier, de feuilles métalliques, d'ivoire, de braise et d'autres corps bons conducteurs).

L'action du corps électrisé ne se bornait pas à une simple attraction vers le point de sa surface le plus voisin du corps influencé ; mais celui-ci, sollicité vers le centre d'attraction et suspendu tangentiellement à la surface électrisée, s'orientait de manière à diriger son plan vers le foyer d'attraction et s'y transportait aussitôt d'un mouvement accéléré.

D'ordinaire il le dépassait, en vertu de la vitesse acquise, puis il était tantôt projeté au loin, tantôt ramené au foyer d'attraction, où il s'arrêtait, après avoir oscillé quelques instants autour de ce point.

Ce mouvement de transport était un simple glissement, quand la forme du polygone s'éloignait assez de celle du cercle pour s'opposer à un mouvement de rotation ; mais c'était un roulement, une rotation progressive, quand la figure transportée était un cercle, une ellipse peu excentrique, un polygone convexe ou étoilé, qui pouvait facilement accomplir un tel mouvement.

9. *Chariots induits se mouvant sous l'action de plans isolants électrisés.* — Pour faciliter ce transport par rotation, j'ai fixé de légers disques circulaires (de liége, de feuille de métal, de bois, de pains à cacheter, etc.), par leurs centres, aux extrémités opposées d'une légère aiguille de bois ou de métal, et j'ai formé ainsi un petit chariot dont l'essieu et les roues étaient solidaires.

Plaçant ensuite ce chariot sur différents polygones isolants électrisés, loin de leur centre de figure, de manière qu'il pût obéir à l'attraction centrale, je l'ai vu courir toujours suivant l'axe parallèle aux plans des roues, puis revenir sur sa trace, osciller de part et d'autre de la ligne moyenne qui partageait sa voie, et finir par s'arrêter sur cette ligne.

Mis entre deux ou plusieurs voies électrisées, parallèles ou concourantes, formant des angles parallèles ou trièdres, des pyramides ou des prismes ouverts aux bases, il s'arrêtait à des distances telles des sommets d'angles ou des extrémités des voies, que ces positions confirmaient l'exactitude des indications fournies par l'électroscope explorateur sur les positions des points ou des lignes où les attractions sont maxima, à l'intérieur ou à l'extérieur des diverses espèces de solides.

Ainsi, à l'intérieur ou à l'extérieur d'une pyramide ou d'un cône, il s'arrête entre le sommet et le milieu de la hauteur, à des distances calculables d'après les dimensions du solide.

10. *Chariots induits gravissant en tous sens des plans inclinés.* — J'ai fait, à l'aide de ces chariots, des expériences

variées sur l'action des foyers d'attraction de plans diversement inclinés de substances isolantes électrisées.

Des chariots suffisamment légers ont gravi des voies électrisées de toutes les inclinaisons, depuis le plan horizontal jusqu'au plan vertical. Ils y ont marché obliquement, horizontalement, verticalement, de bas en haut ou de haut en bas, en confirmant un grand nombre de lois mécaniques et physiques, telles que celles du plan incliné, des résistances passives, des leviers de la pesanteur.

11. *Foyers électriques des surfaces isolantes électrisées par influence.* — J'ai mis une mince feuille de verre ou de résine non électrisée sur un rectangle isolant électrisé par frottement, ou même parallèlement, et à une faible distance au-dessus de ce rectangle horizontal ou incliné.

D'abord le chariot courait à la surface de cette plaque de verre, même quand elle était séparée de la surface électrisée par une couche d'air; mais, après quelques instants, l'électricité développée était dissimulée et le chariot restait immobile sur tous les points de la feuille de verre. Seulement, si l'on séparait les deux plaques, l'une et l'autre exerçaient séparément leur influence attractive sur le chariot. Ce chariot, mis sur une table, y courait aussi, quand on ne mettait que la feuille de verre seule ou que le rectangle de résine seul au-dessus de lui, parallèlement au plan de la table, de manière que le foyer d'attraction appelât ce char à lui. Mais, si l'on superposait la feuille induite à la résine inductrice, pour leur faire influencer simultanément le chariot, celui-ci restait immobile. Si on les séparait de nouveau, chacune le faisait mouvoir encore.

Il résulte de là cette importante conséquence qu'une surface isolante électrisée par influence a des foyers d'attraction identiques à ceux de la surface électrisée par frottement qui l'a influencée.

12. *Les corps conducteurs électrisés n'ont point de foyers électriques.* — Un grand nombre d'expériences

m'ont prouvé que les corps conducteurs électrisés par influence ou chargés directement d'électricité, isolés ou non, par exemple le plateau métallique de l'électrophore, les cylindres de la machine électrique en activité, etc., n'ont point de foyers d'attraction analogues à ceux des corps isolants et ne produisent point de phénomènes de transport semblables à ceux dont il vient d'être question. Les effets qu'ils produisent se rattachent tous aux phénomènes connus : ils provoquent l'action des pointes, la distribution de l'électricité sur les corps conducteurs, d'après les lois de Coulomb, et la polarisation des corps électrisés par influence.

L'ensemble de ces phénomènes se rattache à la propriété physique de l'isolation et à la propriété géométrique suivante :

Étant donnée une droite finie et une droite indéfinie parallèles, la somme des distances d'un des points de celle-ci aux différents points de celle-là est un minimum, quand le point considéré est le pied de la perpendiculaire abaissée du milieu de la droite finie sur la droite indéfinie.

Supposons, en effet, que l'action de forces égales et parallèles émane de tous les points d'une droite, et que ces forces agissent simultanément, sans se déplacer, sur une parallèle à cette droite; un point de cette seconde ligne sera d'autant plus influencé qu'il sera plus voisin du lieu des distances minima, c'est-à-dire du milieu de la première.

Or, ce qui a lieu pour une droite se reproduit pour l'ensemble des lignes qui constituent une surface, et cela dans toutes les directions, ce qui explique et confirme tous les résultats donnés par l'expérience.

Nous réservons pour une communication ultérieure diverses applications de ces faits.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Notice préalable sur l'amylglycérine; par M. A. Bauer (1).

Lorsqu'on fait réagir du bromure d'amylène bromé $\left.\begin{matrix}C^5H^9Br\\ Br^2\end{matrix}\right\}$ en solution alcoolique sur l'acétate d'argent, il se forme du bromure d'argent et un diacétate $\left.\begin{matrix}C^5H^9Br\\ 2\,C^2H^3O\end{matrix}\right\}O^2$ selon l'équation

$$\begin{matrix}C^5H^9Br\\ Br^2\end{matrix} + 2\left\{\begin{matrix}Ag\\ C^2H^3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^5H^9Br\\ 2\,C^2H^3O\end{matrix}\right\}O^2 + 2\,AgBr.$$

En saponifiant ce diacétate par la potasse fondue et finement pulvérisée, on obtient l'amylglycol bromé $\left.\begin{matrix}C^5H^9Br\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$.

Lorsqu'on dissout ce dernier corps dans l'éther et qu'on chauffe la solution éthérée au bain-marie, dans un tube fermé, avec de l'hydrate de potasse, il se forme de l'amylglycérine

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9Br\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^5H^9\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3 + KBr.$$

(1) *Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLIV; séance du 20 juin 1861.

L'amylglycérine ainsi obtenue est un liquide épais, incolore, soluble dans l'eau et possédant une saveur à la fois douce et aromatique. En même temps que ce corps, il se forme encore, lorsqu'on chauffe l'amylglycol bromé avec de la potasse, une substance volatile dont on n'a pas pu établir la composition.

Le bromure d'amylène bromé qui a servi dans l'expérience précédente est préparé par l'action du brome sur l'amylène bromé. On obtient ce dernier en décomposant le bromure d'amylène $C^5H^{10}Br^2$ par une solution alcoolique de potasse caustique, soumettant la liqueur alcoolique à la distillation et précipitant par l'eau. Le liquide plus dense que l'eau est soumis à la distillation fractionnée. Ce qui passe entre 100 et 110° est de l'amylène bromé.

Ce corps se combine directement avec le brome comme l'amylène. Après avoir entouré d'un mélange réfrigérant le ballon renfermant l'amylène bromé, on a soin d'y ajouter, par petites portions, deux équivalents de brome. La masse s'épaissit et finit par se prendre en un magma rouge-brun. On comprime cette masse entre des feuilles de papier et on la fait cristalliser de nouveau dans l'éther. La composition du bromure d'amylène bromé est exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^5H^9Br \\ Br^2 \end{matrix}\right\}.$$

Il cristallise du sein de sa dissolution alcoolique ou éthérée en aiguilles blanches dont l'odeur et la saveur rappellent celles du camphre. Il se dissout très-facilement dans l'éther, plus difficilement dans l'alcool; l'eau le précipite à l'état cristallin du sein de sa solution alcoolique. Les cristaux sont élastiques. Lorsqu'on veut les réduire en poudre, ils offrent la même résistance que ceux du camphre. Chauffés dans un tube, ils se subliment partiellement sans fondre.

L'amylène bromé absorbe le chlore avec dégagement de

chaleur et paraît former avec lui la combinaison

$$\left.\begin{matrix} G^5H^9Br \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}.$$

Sur l'amylène et sur quelques-uns de ses isomères;
par M. A. Bauer (1).

Pour préparer l'amylène il convient d'opérer de la manière suivante :

On introduit dans un ballon spacieux $1\frac{1}{2}$ partie de chlorure de zinc fondu et finement pulvérisé (dans un mortier chaud) et 1 partie d'alcool amylique. On laisse reposer le mélange pendant plusieurs jours en agitant fréquemment. Une grande partie du chlorure de zinc se dissout et il se forme un liquide très-épais. On procède ensuite à la distillation, en plaçant le ballon sur un bain de sable. Dans cette opération on observe les phénomènes suivants :

Vers 70° à 80° le chlorure de zinc commence à réagir sur l'alcool amylique, et les vapeurs d'amylène distillent très-régulièrement, mélangées avec des vapeurs aqueuses et avec une petite quantité d'alcool amylique. Bientôt l'ébullition devient plus vive, la liqueur se couvre d'une écume brune et le thermomètre monte de 130° à 140°. A ce moment on peut interrompre l'opération, car l'amylène a passé tout entier. On le recueille dans un ballon bien refroidi. Plus tard l'écume monte dans l'intérieur du ballon, la température s'élève vers 150° à 160°, et il devient nécessaire d'interrompre l'opération; car la réaction devient tellement violente, que la masse pourrait déborder dans le récipient.

---

(1) *Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLIII; 20 juin 1861.

Le produit de la distillation est rectifié au bain-marie.

Le liquide distillé est déshydraté sur du chlorure de calcium et soumis à une nouvelle rectification, dans laquelle on recueille tout ce qui passe au-dessous de 60°; enfin ce dernier produit étant distillé sur un morceau de sodium, on recueille ce qui passe au-dessous de 45°.

L'amylène ainsi obtenu n'est pas tout à fait pur : il est mêlé avec une quantité notable d'hydrure d'amyle G^5H^{12} qui bout à 30° et qui, par conséquent, ne peut être séparé que fort incomplétement de l'amylène qui bout à 35°.

Lorsqu'on soumet à la distillation fractionnée le liquide qui n'a pas distillé au bain-marie, on peut en séparer le paramylène de M. Balard, qui passe vers 160°. Si l'on réunit ensuite au résidu l'huile qui se sépare lorsqu'on traite par l'eau le chlorure de zinc dans le ballon même où l'opération a été faite et qu'on soumet le tout à la distillation, on peut encore séparer un produit passant de 240° à 250°, et un autre passant de 390° à 400°. Tous ces corps ont été étudiés.

Le *diamylène* ou paramylène de M. Balard $G^{10}H^{20}$ bout à 165°; sa densité à 0° est 0,7777.

Le *triamylène* $G^{15}H^{30}$ bout entre 245° et 248°. Sa densité est 0,8139, sa densité de vapeur a été trouvée égale à 7,6; le chiffre théorique correspondant à la formule précédente est 7,4.

Le *tétramylène* $G^{20}H^{40}$, dont les expériences de M. Balard ont rendu l'existence probable, est un liquide épais, brunâtre, passant entre 390° et 400°. Sa densité à 0° est 0,8710.

De l'amylène pur chauffé avec du chlorure de zinc solide se transforme partiellement en diamylène. Une solution aqueuse de chlorure de zinc n'opère pas à chaud une telle transformation. On constate seulement que l'odeur de l'amylène devient moins désagréable et moins intense.

L'acide sulfurique concentré charbonne l'amylène lors-

qu'on chauffe les deux corps ensemble au bain-marie. Il se forme en même temps une petite quantité d'un isomère ou d'un polymère de l'amylène. On sait que le brome se combine directement avec l'amylène pour former un bromure $\text{G}^5H^{10}Br^2$. Il exerce de même une action énergique sur les polyamylènes. Chaque goutte de brome s'unit à l'hydrocarbure en produisant un sifflement et un vif dégagement de chaleur. Il se forme en même temps de l'acide chlorhydrique et bientôt la masse se colore en violet. On modère la réaction en entourant le vase d'eau glacée. Mais, dès qu'on l'enlève et qu'on laisse revenir le liquide à la température de 14° à 16°, le liquide commence à dégager de l'acide chlorhydrique et finit par se charbonner.

On parvient à préparer un dibromure de diamylène en opérant de la manière suivante :

On introduit le diamylène, dissous dans l'éther, dans un ballon à long col entouré d'un mélange réfrigérant, on y ajoute, par petites portions, un poids de brome environ double du sien, et on laisse reposer le mélange pendant quelque temps. On enlève ensuite l'excès de brome en agitant la liqueur avec une solution glacée de potasse caustique, jusqu'à décoloration complète. On trouve alors deux couches liquides dans le ballon, une couche aqueuse et une couche éthérée, solution du bromure. On les sépare l'une de l'autre, on agite la couche éthérée à plusieurs reprises avec de l'eau glacée, et on la déshydrate finalement par le chlorure de calcium, en ayant soin de l'entourer d'un mélange réfrigérant. Sec et en solution éthérée, le bromure a beaucoup moins de tendance à se décomposer. On peut l'isoler en chassant l'éther au bain-marie.

Le bromure de diamylène $\text{G}^{10}H^{20}Br^2$ est un liquide presque incolore, doué d'une odeur à la fois piquante et aromatique. Il brûle avec une flamme fuligineuse, bordée de vert. Il est soluble dans l'alcool. Il attaque énergiquement

l'acétate d'argent et donne probablement naissance, dans cette réaction, à un glycol acétique.

Le triamylène peut aussi être combiné avec le brome lorsqu'on l'emploie en solution éthérée et qu'on le maintient à une très-basse température; mais le bromure formé ne peut pas être isolé à l'état de pureté, car il se décompose déjà au-dessous de 100°.

Sur les produits de l'action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique; par M. C. Lœwig (1).

L'éther oxalique qui a servi à ces recherches a été préparé par l'action de l'acide oxalique sur l'alcool.

On commence par déshydrater l'acide oxalique en le chauffant à une douce chaleur dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce que l'acide fondu dans son eau de cristallisation se soit solidifié de nouveau. 1 kilogramme d'acide oxalique du commerce donne environ 700 grammes d'acide sec. On introduit cette quantité d'acide dans un ballon avec 750 à 800 grammes d'alcool absolu ou d'alcool à 97 à 98° centésimaux, et on distille au bain de sable jusqu'à ce que le thermomètre marque 110 à 112°. On laisse ensuite refroidir, on ajoute autant d'alcool qu'il en a passé, et on distille de nouveau. A 120° on change de récipient et on pousse vivement l'opération. Lorsque le thermomètre s'est élevé à 140 ou 144°, on observe un bouillonnement considérable. A ce moment il se forme une quantité notable d'éther formique qui passe à la distillation. On le recueille dans un récipient bien refroidi. A 155° la formation de cet éther cesse, et le thermomètre monte rapidement à 186°. Il passe alors de l'éther oxalique.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIII, p. 1. (1861, n° 11.)

Ce qui a passé au-dessous de 186° est un mélange d'éther formique, d'éther oxalique, d'esprit-de-vin et d'une petite quantité d'éther carbonique. On sépare ces produits par distillation fractionnée. L'éther formique passe entre 50 et 75°; l'éther oxalique à 185°.

4000 grammes d'acide oxalique du commerce ont fourni ainsi
1800 grammes d'éther oxalique pur, et
600 grammes d'éther formiqué pur.

Action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique. — On introduit dans une éprouvette un amalgame de sodium pâteux, préparé avec 400 à 500 grammes de mercure et 15 grammes de sodium, et un volume égal d'éther oxalique. Le mélange doit occuper le quart du volume de l'éprouvette. On l'agite d'abord lentement, puis plus vivement, jusqu'à ce que l'amalgame commence à se diviser, et dès qu'on remarque une élévation de température, on place l'éprouvette dans un vase rempli d'eau froide. Il est bon, en conséquence, d'opérer avec deux éprouvettes, et d'agiter l'une pendant que l'autre se refroidit. Peu à peu la masse s'épaissit, le mercure s'y divise, et le tout prend l'aspect de l'onguent gris. Si l'opération est conduite avec soin, aucun dégagement de gaz ne se manifeste, et la température ne s'élève pas au-dessus de 40°. Dans le cas contraire, il se dégage de l'oxyde de carbone. Après le refroidissement complet des éprouvettes, on les remplit aux trois quarts avec de l'éther ordinaire; la masse visqueuse se divise et se dissout dans l'éther par l'agitation, et le mercure tombe au fond. Après avoir répété ce traitement à l'éther, on laisse reposer la solution éthérée, et on la décante lorsqu'elle s'est éclaircie. Elle est colorée en jaune. On y ajoute maintenant une petite quantité d'eau, et on agite vivement. Il se sépare une matière jaune, visqueuse, soluble dans l'eau. On continue à ajouter de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que l'éther se soit décoloré. On a alors : 1° une solution éthé-

rée, et 2° une masse jaunâtre séparée par l'eau de l'éther. Cette dernière renferme, indépendamment de deux sels de soude, du *sucre fermentescible*.

La solution éthérée abandonne par l'évaporation de gros cristaux solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ces cristaux ressemblent à ceux du chlorate de soude, mais ne paraissent pas appartenir au système régulier. Ils sont sans odeur et possèdent une saveur franchement amère. Ils fondent à 85°, et le liquide se solidifie de nouveau à 80°. Lorsqu'on expose la substance fondue pendant quelque temps à la chaleur du bain-marie, on obtient, après le refroidissement, un liquide oléagineux qui ne se solidifie qu'au bout d'un temps assez long. Chauffée avec précaution dans un large tube de verre, la substance se sublime. On ne peut point la distiller dans une cornue. Lorsqu'on l'expose pendant quelque temps à une température de 140 à 150°, elle se transforme, sans perte de poids, en une masse amère qui ne se solidifie plus.

La solution aqueuse des cristaux offre une réaction faiblement acide ; néanmoins le composé ne forme point de combinaisons avec les bases. L'examen de ses propriétés et son analyse ont montré qu'il constitue l'éther d'un acide nouveau, qui offre une certaine ressemblance avec l'acide malique. La composition de cet éther est exprimée par la formule

$$C^{22}H^{18}O^{16} = 3\,C^4H^5O,\ C^{10}H^3O^{13}.$$

La solution de baryte, le carbonate de potasse, et surtout la potasse caustique, le décomposent avec facilité, avec formation d'alcool et d'un sel de baryte ou de potasse. La solution du sel de potasse ainsi obtenue, légèrement sursaturée par l'acide azotique, donne des précipités blancs avec l'azotate d'argent, l'azotate de plomb, l'azotate mercureux, le chlorure de baryum et le chlorure de calcium.

Pour isoler l'acide, on décompose le sel de plomb par

l'hydrogène sulfuré. Le sel de potasse a été obtenu à l'état de pureté en saturant l'acide lui-même par le carbonate de potasse pur. Les sels d'argent, de plomb et de baryte ont été préparés par double décomposition avec le sel de potasse.

Sel d'argent, précipité blanc renfermant

$$C^{10}H^3Ag^3O^{16} = 3AgO,\ C^{10}H^3O^{13}.$$

Sel de plomb, poudre d'un blanc éclatant,

$$C^{10}H^3Pb^3O^{16} + HO = 3PbO,\ C^{10}H^3O^{13} + HO.$$

On obtient un sel de plomb basique en chauffant pendant longtemps la solution aqueuse de l'éther (des cristaux primitifs) avec une solution d'acétate de plomb.

Le *sel de baryte* forme un précipité blanc renfermant $3BaO,\ C^{10}H^3O^{13}$.

Le *sel de chaux* renferme 2 molécules d'eau de cristallisation.

Le *sel de potasse* normal reste sous forme d'une masse gommeuse après l'évaporation de sa solution aqueuse. Il renferme $3KO,\ C^{10}H^3O^{13}$. On obtient un sel de potasse acide en décomposant l'éther (les cristaux primitifs) par une solution de potasse dans l'alcool absolu. Ce sel est d'un blanc éclatant. Il attire l'humidité de l'air. Il renferme $2KO,\ HO,\ C^{10}H^3O^{13}$.

L'*acide pur* est obtenu par décomposition du sel de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré. La solution évaporée, d'abord au bain-marie, puis au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, se prend en une masse cristalline, qui finit par se dessécher complétement. Dans cet état l'acide peut être réduit en une poudre d'un blanc éclatant. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'eau, et attire l'humidité de l'air. Sa saveur est franchement acide, comme celle de l'acide tartrique. Chauffé au bain-marie, il se ramollit. A une température plus élevée, il se colore et se

boursoufle en répandant une odeur analogue à celle que dégage l'acide tartrique dans les mêmes circonstances. La composition de l'acide séché à 100° est exprimée par la formule

$$3\,HO,\ C^{10}H^{3}O^{13}.$$

La réaction qui donne naissance à cet acide ou plutôt à son éther, ne pourra être indiquée d'une manière précise que lorsqu'on connaîtra tous les produits qui prennent naissance par l'action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique. Toutefois il paraît certain que le nouvel acide se forme par désoxydation de l'acide oxalique. On peut donc le nommer *acide désoxalique*. On peut représenter sa composition par la formule

$$C^{10}O^{10} + 3\,HO = C^{10}H^{3}O^{13},$$

et il est probable qu'il ne prend naissance que lorsque la masse résultant de l'action du sodium sur l'éther oxalique est mise en contact avec de l'éther aqueux et de l'eau.

La liqueur éthérée d'où se sont déposés les cristaux qui viennent d'être décrits, finit par laisser une masse sirupeuse jaunâtre, d'où l'on peut retirer, par un traitement convenable, un liquide oléagineux faiblement coloré en jaune, et dont la composition est exactement celle des cristaux précités, c'est-à-dire de l'éther désoxalique. C'est une modification liquide de cet éther, la même qui se forme par l'action d'une température de 140 à 150° sur les cristaux.

Faits pour servir à l'histoire du groupe de l'acide urique; par M. A Baeyer (1).

Décomposition de l'acide alloxanique par la chaleur.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 126 (nouvelle série, t. XLIII); juillet 1861.

— M. Schlieper a fait voir que l'acide alloxanique se décompose à 100° en dégageant de l'acide carbonique et en donnant naissance à divers produits, l'acide leucoturique, le difluan, et un troisième corps qui n'a pas été analysé.

On peut concevoir cette décomposition de la manière suivante :

$$\underbrace{Az^2 C^4 O^5 H^4}_{\text{Acide alloxanique.}} = CO^2 + \underbrace{Az^2 C^3 O^3 H^2}_{\text{Acide parabanique.}} + H^2.$$

Il semblerait d'après cela qu'il doit se former, dans la réaction dont il s'agit, des produits de réduction de l'acide parabanique. L'acide leucoturique constitue précisément un de ces produits; car M. Limpricht a montré qu'il représente en quelque sorte l'alloxantine de l'acide parabanique. Quant au difluan, c'est une substance déliquescente qui possède les propriétés de l'acide allanturique, et qui est formée en grande partie par cette substance. D'après sa composition, l'acide allanturique peut être envisagé comme l'acide dialurique du groupe parabanique. Quant au troisième corps, il n'est autre chose que l'*hydantoïne*, substance qui se forme, comme on sait (1), par l'action de l'acide iodhydrique sur l'allantoïne :

$$\underbrace{Az^4 C^4 H^6 O^3}_{\text{Allantoïne.}} + 2HI = \underbrace{Az^2 CH^4 O}_{\text{Urée.}} + \underbrace{Az^2 C^3 H^4 O^2}_{\text{Hydantoïne.}} + I^2.$$

D'après ce qui précède, on peut concevoir de la manière suivante la formation des trois produits de décomposition de l'acide alloxanique, savoir l'acide leucoturique, l'acide allanturique et l'hydantoïne, en s'appuyant sur la relation indiquée plus haut entre l'acide alloxanique et l'acide pa-

(1) Baeyer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 178.

rabanique :

$$4\,Az^2C^3O^3H^2 + 4\,H^2 = \begin{cases} 2\,Az^2C^3O^3H^2 + H^2 = \underbrace{Az^4C^6O^6H^6}_{\text{Acide leucoturique.}} \\ Az^2C^3O^3H^2 + H^2 = \underbrace{Az^2C^3O^3H^4}_{\text{Acide allanturique.}} \\ Az^2C^3O^3H^2 + 2\,H^2 = \underbrace{Az^2C^3O^2H^4}_{\text{Hydantoïne.}} + H^2O \end{cases}$$

Lorsqu'on chauffe l'acide alloxanique avec de l'acide iodhydrique, on obtient principalement le produit de la réduction la plus avancée, savoir l'hydantoïne; il se forme peu d'acide allanturique, point d'acide leucoturique. Cette réaction sert de base au meilleur procédé de préparation de l'hydantoïne.

Hydantoïne. — Cette substance se présente en cristaux incolores, solubles dans l'eau et possédant une saveur légèrement sucrée. En fixant de l'eau, elle se transforme en acide hydantoïque, comme l'alloxane se transforme en acide alloxanique. Par l'oxydation elle se convertit en acide allanturique :

$$\underbrace{Az^2C^3H^4O^2}_{\text{Hydantoïne.}} + O = \underbrace{Az^2C^3H^4O^3}_{\text{Acide allanturique.}}.$$

Ses relations avec les acides parabanique, leucoturique et allanturique ont été indiquées plus haut.

Acide allitürique. — L'acide alliturique, décrit par M. Schlieper, possède une grande analogie avec l'acide leucoturique. En effet, d'après sa composition, on peut le considérer comme l'alloxantine de l'hydantoïne :

$$\underbrace{Az^4C^4O^4H^6}_{\text{Acide alliturique.}} = \underbrace{Az^2C^3O^2H^4}_{\text{Hydantoïne.}} + Az^2C^3O^2H^2.$$

Il semble, d'après cela, que l'hydantoïne et l'acide allitурique constituent un nouveau groupe parallèle à celui de l'alloxane, et différant de ce dernier par les éléments de l'acide carbonique, comme le groupe parabanique en diffère par les éléments de l'oxyde de carbone.

I.

Alloxane.........	$Az^2 C^4 O^4 H^2$,
Alloxantine.......	$Az^2 C^4 O^4 H^2 + Az^2 C^4 O^4 H^4$,
Acide dialurique...	$Az^2 C^4 O^4 H^4$.

II.

Acide parabanique.	$Az^2 C^3 O^3 H^2$,
Acide leucoturique.	$Az^2 C^3 O^3 H^2 + Az^2 C^3 O^3 H^4$,
Acide allanturique.	$Az^2 C^3 O^3 H^4$.

III.

(*Manque*)........	$[Az^2 C^3 O^2 H^2]$,
Acide alliturique..	$Az^2 C^3 O^2 H^2 + Az^2 C^3 O^3 H^4$,
Hydantoïne.......	$Az^2 C^3 O^2 H^4$.

On voit que l'alloxane du groupe de l'hydantoïne n'est pas encore trouvée. Peut être l'acide alliturique fournira-t-il le moyen de le préparer.

Acide hydurilique. — On sait que M. Schlieper a obtenu cet acide en traitant l'acide urique par l'acide nitrique étendu, et en évaporant. On obtient le même acide en chauffant l'acide dialurique dans la glycérine à 150°. Il se dégage de l'acide carbonique, mais pas d'ammoniaque, et il se forme une poudre cristalline qui constitue l'hydurilate d'ammoniaque. L'acide qu'on sépare de ce sel possède la composition $Az^3 C^6 O^6 H^5$, et les propriétés indiquées par M. Schlieper. Une propriété très-caractéristique de cet acide, c'est la coloration verte intense qu'il forme avec le sesquichlorure de fer.

Sur les sulfures doubles des radicaux alcooliques; par M. L. Carius (1).

Sulfure d'éthyle et de méthyle $S\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$. — Ce corps correspond à l'éther mixte $O\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right.$ découvert par M. Williamson.

Pour le préparer, on chauffe dans un tube fermé à 150° un mélange de disulfophosphate d'éthyle, avec un volume double d'alcool méthylique pur. La température de 150° ne doit pas être dépassée. Au bout de quelques heures, la réaction est terminée; le tube renferme alors un liquide éthéré brunâtre, et une masse vitreuse presque incolore et soluble dans l'eau.

La couche éthérée est du sulfure d'éthyle et de méthyle presque pur. C'est un liquide incolore très-fluide, dont l'odeur très-désagréable rappelle plutôt celle du sulfure de méthyle que du sulfure d'éthyle. Son point d'ébullition est situé à 58,8-59°,5 (corrigé) sous la pression de 0,757. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,609. Le chiffre théorique est de 2,6258.

La réaction qui lui donne naissance est représentée par l'équation

$$\underbrace{\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}PS\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right.}_{\text{Disulfophosphate d'éthyle.}} + \underbrace{O\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Alcool méthylique.}} = \underbrace{O^3\left\{\begin{matrix}PS\\(C^2H^5)^2H\end{matrix}\right.}_{\text{Acide diéthylsulfophosphorique.}} + \underbrace{S\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfure double d'éthyle et de méthyle.}}$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 313 (nouvelle série, t. XLIII); septembre 1861.

Il est à remarquer que cette réaction donne toujours lieu à la formation de produits secondaires, résultant principalement de la décomposition de l'acide diéthylsulfophosphorique.

Le sulfure double d'éthyle et de méthyle donne, comme les sulfures simples des radicaux alcooliques, des combinaisons cristallines avec les chlorures métalliques. Sa solution alcoolique, mélangée avec une solution alcoolique de sublimé corrosif, en précipite de petites paillettes offrant la composition $S \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right., Hg^2Cl^2$.

Sulfure d'éthyle et d'amyle $S \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix} \right\}$. — Pour préparer ce corps, on chauffe 1 molécule de disulfophosphate d'éthyle avec 2 molécules d'alcool amylique pur, dans un tube fermé, à 150°, jusqu'à ce que la masse vitreuse qui se dépose n'augmente plus en volume. Le liquide éthéré qui surnage est décanté et soumis à la distillation. Ce qui passe entre 120 et 140° est dissous dans plusieurs fois son volume d'alcool, et précipité par l'eau; ce traitement est répété plusieurs fois, et le produit est finalement lavé à l'eau jusqu'à ce qu'on soit assuré qu'il ne renferme plus d'alcool amylique.

Le sulfure double d'éthyle et d'amyle constitue un liquide incolore possédant l'odeur du sulfure d'éthyle et du sulfure d'amyle. Il bout de 132° à 133°,5 (corrigé) sous la pression de 0,758. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,4954 (chiffre théorique 4,5606). Sa solution alcoolique donne un précipité blanc dans une solution alcoolique de sublimé.

Recherches sur les oxydes de bismuth; par M. H. Schiff (1).

On sait que M. R. Schneider a réussi le premier à préparer l'oxydule de bismuth BiO^2 en soumettant l'oxyde de bismuth BiO^3 à l'action désoxydante de l'oxydule d'étain. Au procédé qu'il a décrit pour la préparation de ce corps et qui est un peu compliqué (2), on peut substituer le suivant :

On dissout équivalents égaux de chlorure bismuthique et de chlorure stanneux dans l'eau, et on verse la solution dans de la potasse caustique. On recueille le précipité noir d'oxydule de bismuth, on le lave et on le sèche à l'abri du contact de l'air.

Lorsqu'on verse sur du nitrate de bismuth en poudre une solution, même étendue, de sel d'étain du commerce, il se forme immédiatement une poudre jaune foncé qui s'agglomère en masse. Pour obtenir cette combinaison, il est bon d'ajouter la solution de sel d'étain par petites portions et de broyer le tout dans un mortier. Si l'on opère à froid, cette poudre jaune se conserve sans altération pendant plusieurs jours; mais à chaud elle se convertit en une poudre d'un noir gris, en passant par les nuances intermédiaires du jaune brunâtre et du brun. La poudre noire elle-même, séparée par décantation du liquide et jetée sur un filtre, prend une couleur de moins en moins foncée, et se convertit de nouveau, à mesure qu'on la lave avec de l'eau, dans la poudre jaune primitive. Celle-ci, séchée à 100°, offre une teinte qui varie du jaune orangé au jaune d'ocre. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique étendu. Les acides minéraux la dissolvent et la solution est précipitée en noir par la potasse.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 331 (nouvelle série, t. XLIII); septembre 1861.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 487.

Cette combinaison ne renferme que du bismuth, de l'étain et de l'oxygène. Sa composition est exprimée par la formule

$$SnBi^2O^6 + 3HO.$$

Elle perd son eau lorsqu'on la chauffe dans un courant d'acide carbonique. Chauffée à l'air libre, elle s'oxyde et se convertit dans la combinaison $SnBi^2O^8 = SnO^2, 2BiO^3$. En même temps sa couleur jaune d'ocre passe au jaune paille. La masse calcinée n'est pas altérée lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau; chauffée avec de la potasse, elle cède à celle-ci de l'acide stannique et se colore en jaune citron.

Lorsqu'on traite la combinaison jaune d'ocre $SnBi^2O^6$ par la potasse caustique, elle se convertit en une poudre noire d'oxydule de bismuth en même temps qu'il se dissout de l'acide stannique. Cette réaction autorise à l'envisager comme une combinaison d'acide stannique et d'oxydule de bismuth,

$$SnBi^2O^6 = 2BiO^2, SnO^2.$$

On obtient la même combinaison jaune en traitant à froid l'oxyde de bismuth par une solution de protochlorure d'étain,

$$2BiO^3 + 2SnCl = SnCl^2 + SnBi^2O^6.$$

Lorsqu'on veut préparer l'oxydule de bismuth à l'aide de cette combinaison, on la fait bouillir, à plusieurs reprises, avec de la potasse caustique assez concentrée, en ayant soin d'enlever chaque fois à l'aide d'un siphon la potasse qui a servi. On fait ensuite arriver de l'eau chaude dans le ballon même où la décomposition s'est opérée, et on remplace cette eau plusieurs fois, jusqu'à ce que l'oxydule soit bien lavé. Toutes ces opérations doivent être faites à l'abri du contact de l'air. L'oxydule de bismuth s'est alors déposé dans l'eau sous forme d'une poudre d'un noir velouté. Après l'avoir

recueilli sur un filtre, on le comprime entre des feuilles de papier, et on le sèche à 120° dans un courant d'acide carbonique.

Ainsi obtenu, il est inaltérable à l'air sec. Dans l'air humide, il se convertit lentement en hydrate d'oxyde. Chauffé dans l'air sec, il s'oxyde rapidement.

On sait que lorsqu'on traite l'oxyde de bismuth par des solutions d'hypochlorites alcalins, plus ou moins additionnées d'alcali libre, il se forme des degrés d'oxydation supérieurs du bismuth, savoir l'acide bismuthique BiO^5 et différentes combinaisons de cet acide avec l'oxyde de bismuth BiO^3.

On peut obtenir toutes ces combinaisons en traitant le nitrate de bismuth par des solutions faiblement alcalines d'hypochlorite.

Ainsi pour préparer l'hydrate jaune décrit par M. Arppe et que ce chimiste a obtenu en précipitant par la potasse une solution de chlorure ou de nitrate de bismuth saturée de chlore, il suffit de faire digérer le nitrate de bismuth à la température ordinaire avec du chlorure de chaux du commerce. Au reste, cette combinaison ne se forme que d'une manière transitoire.

Car si l'on prolonge la digestion pendant douze heures, on obtient une combinaison orangée, $BiO^3, 3BiO^5$, pareillement décrite par M. Arppe.

L'hydrate jaune et la combinaison orangée se convertissent d'ailleurs l'un et l'autre en peroxyde brun

$$Bi^2O^8 = BiO^3, BiO^5,$$

lorsqu'on les fait bouillir avec des hypochlorites fortement alcalisés.

Mais lorsqu'on traite à chaud le nitrate de bismuth avec une solution de chlorure de chaux, il se dégage abondamment du chlore et de l'oxygène, et la combinaison jaune, d'abord formée, se convertit en la combinaison orangée. Par

une ébullition prolongée, celle-ci disparaît à son tour et, au bout d'un quart d'heure, le tout est transformé en un précipité rouge d'hydrate d'acide bismuthique. Ce précipité ne renferme que des traces de chlore et est complétement exempt de chaux. Lorsqu'on continue à le faire bouillir avec du chlorure de chaux, il se transforme en une poudre brun-chocolat qui paraît être de l'acide bismuthique anhydre renfermant une certaine quantité d'acichloride. L'acide bismuthique et le peroxyde de bismuth bleuissent la teinture de gaïac. Des solutions alcooliques de sucre et d'acide oxalique ne réduisent pas l'acide bismuthique. Mais cet acide et le peroxyde de bismuth sont réduits à chaud par des solutions de sucre rendues alcalines. Dans cette réduction, il se forme d'abord des oxydes jaunes intermédiaires et puis du métal.

On peut représenter d'une manière très-simple, par la notation typique, la composition de tous les oxydes de bismuth, si l'on admet les radicaux suivants :

Bismuth	Bi	équivalant à H^3	dans l'oxyde,
Bismuthyle	BiO^2	équivalant à H	dans l'oxyde,
Bismuthoxyle	BiO^4	équivalant à H	dans l'acide bismuthique.

L'équivalent du bismuth (Bi) = 210.

Les oxydes de bismuth peuvent être représentés par les formules

$$\left.\begin{matrix} BiO^{2\prime} \\ BiO^{2\prime} \end{matrix}\right\} O^2 \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} Bi''' \\ Bi''' \end{matrix}\right\} O^6,$$

auxquelles correspondent les hydrates

$$\left.\begin{matrix} BiO^{2\prime} \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} Bi''' \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6,$$

et les sels de bismuth.

En partant de ces idées, on peut exprimer la composition des principales combinaisons du bismuth par les formules

suivantes :

Type					
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}BiO^2\\BiO^2\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}BiO^3\\Cl\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}BiS^2\\Cl\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}BiSe^2\\Cl\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}BiO^2\\Br\end{matrix}\right\}$,
	Oxydule.	Oxy-chloride.	Sulfo-chloride.	Sélénio-chloride.	Oxy-bromide.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$,	$\left.\begin{matrix}BiO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$,	$\left.\begin{matrix}BiO^2\\BiO^2\end{matrix}\right\}O^2$,	$\left.\begin{matrix}BiTe^2\\BiTe^2\end{matrix}\right\}S^2$,	$\left.\begin{matrix}BiO^2\\BiO^4\end{matrix}\right\}O^2$,	$\left.\begin{matrix}BiO^2\\AzO^4\end{matrix}\right\}O^2$,
	Hydrate d'oxyde.	Oxyde.	Tellurure de bismuth.	Peroxyde	Nitrate dit *basique*.
$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$,	$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\2BiO^2\end{matrix}\right\}O^4$,	$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\BiO^2.H\end{matrix}\right\}O^4$,	$\left.\begin{matrix}Cr^2O^4\\2BiO^2\end{matrix}\right\}O^4$,	$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\BiO^2, H\end{matrix}\right\}O^4$,	
	Sulfate, dit *basique*.	Bisulfate.	Chromate.	Oxalate.	
$\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}Bi\\Bi\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}Bi\\Cl^3\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}Bi\\Br^3\end{matrix}\right\}$,		
$\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$,	$\left.\begin{matrix}Bi\\Bi\end{matrix}\right\}O^6$,	$\left.\begin{matrix}Bi\\Bi\end{matrix}\right\}S^6$,	$\left.\begin{matrix}Bi\\3BiO^4\end{matrix}\right\}O^6$,	$\left.\begin{matrix}Bi\\3AzO^4\end{matrix}\right\}O^6$,	$\left.\begin{matrix}Bi\\3SO^2\end{matrix}\right\}O^6$,
	Oxyde.	Sulfure.	Oxyde intermédiaire orangé.	Nitrate.	Sulfate.

Etc.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur le mouvement des particules matérielles déterminé par les courants électriques; par M. Quincke (1).

Communiqué à l'Académie des Sciences de Berlin, le 11 avril 1861.

M. Quincke a démontré par des expériences connues des lecteurs de ces *Annales* (2) que le courant électrique d'une pile, d'un appareil d'induction ou d'une bouteille de Leyde transporte dans la direction de l'électricité positive l'eau ou l'alcool contenu dans un tube de verre étroit, et que dans le cas de l'eau la quantité de liquide transportée en un temps donné est proportionnelle à la force électromotrice et indépendante de la longueur du tube.

Par ses nouvelles expériences, il étend cette loi à l'alcool, et il fait voir de plus que, pour l'alcool comme pour l'eau, la quantité de liquide transporté est en raison inverse du carré du diamètre du tube. Dans un tube de verre de 1 millimètre de diamètre, sous l'influence de la force électromotrice d'un élément de Grove, l'eau distillée s'élève, en vertu de cette loi, de $0^{mm},000061$ du côté du pôle négatif. Dans un tube enduit intérieurement de gomme laque, cette élévation atteint $0^{mm},000079$. Pour l'alcool de

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*; avril 1861.
(2) T. LXII, p. 381.

0,83 de densité et dans un tube de verre, l'élévation est de $0^{mm},000027$. On peut remarquer que le rapport des élévations de l'eau et de l'alcool est le même que celui de leurs constantes capillaires, mais il faut attendre de nouvelles expériences pour savoir si cette égalité de rapport est autre chose qu'une coïncidence fortuite. Si l'on introduit dans les tubes une baguette de verre, de façon que la section du liquide devienne annulaire, l'élévation est augmentée et est notablement plus grande que dans un tube dont la section circulaire serait équivalente à cette section annulaire.

Pour opérer sur des liquides moins conducteurs que l'eau et l'alcool, M. Quincke a eu recours soit à la décharge de la bouteille de Leyde, soit à l'espèce de courant qu'on obtient en faisant communiquer ensemble le conducteur et les frottoirs de la machine électrique. Il a ainsi obtenu des résultats tout différents des précédents. Dans un tube de verre à l'état naturel ou verni intérieurement à la gomme laque, l'essence de térébenthine chemine en sens contraire de l'eau, c'est-à-dire dans le sens de l'électricité négative. Elle chemine dans le sens de l'électricité positive, si le tube est enduit de soufre intérieurement. Le sulfure de carbone chemine ordinairement dans le sens de l'électricité positive; M. Quincke a cependant trouvé une espèce de verre où le transport a lieu dans le sens opposé. L'huile de naphte ne manifeste pas le phénomène du transport d'une manière sensible. L'éther sulfurique se comporte en général comme l'eau et l'alcool. Si l'on introduit l'essence de térébenthine dans un appareil semblable à celui dont M. Wiedemann s'est servi pour étudier la prétendue endosmose électrique, le courant de la machine électrique ou de la bouteille de Leyde détermine dans cet appareil, en sens contraire de la direction de l'électricité positive, un transport de liquide proportionnel à la quantité d'électricité déchargée. Si le diaphragme d'argile est remplacé par

un diaphragme de fleur de soufre comprimée entre deux pièces de soie, le transport a lieu dans la direction de l'électricité positive. Il a été impossible d'observer dans cet appareil un transport sensible de l'huile de naphte ou du sulfure de carbone.

D'après un travail récent de M. Jürgensen (1), de légères particules solides suspendues dans l'eau se déplacent en sens contraire de l'électricité positive, lorsque l'eau est traversée par un courant galvanique. Le phénomène a lieu avec des particules solides de la nature la plus variée, telles que le charbon, le cuivre, le platine, l'oxyde de fer, le carmin à l'état pulvérulent, la poudre de lycopode et un certain nombre d'espèces de granules organiques. Il diminue et disparaît même complétement lorsqu'on rend l'eau conductrice par l'addition d'un acide ou d'un sel. M. Quincke a trouvé ces assertions confirmées dans des circonstances particulières, mais il a trouvé qu'en général il y a deux courants de particules dans deux directions opposées. L'expérience suivante fait connaître de quelles circonstances dépend cette modification essentielle du phénomène.

On remplit d'eau distillée contenant quelques grains d'amidon en suspension un tube de verre de $0^{mm},4$ de diamètre intérieur, où pénètrent par la paroi deux fils de platine. Les extrémités du tube étant fermées par des bouchons de liége, on le place horizontalement et on y fait passer le courant d'une machine électrique ordinaire. Si l'on fait tourner lentement le plateau de la machine, on reconnaît au microscope que les grains cheminent dans le sens de l'électricité positive au voisinage de la paroi et en sens contraire au voisinage de l'axe du tube. Si l'on augmente la vitesse de rotation du plateau, le mouvement des grains voisins de l'axe s'accélère sans changer de direction, tandis

(1) *Archives pour l'Anatomie et la Physiologie*, publiées par Reichert et du Bois-Reymond; année 1860, p. 673.

qu'au voisinage des parois les grains les plus gros commencent à se mouvoir en sens contraire de l'électricité positive. Enfin il arrive une vitesse de rotation pour laquelle tous les grains cheminent en sens contraire de l'électricité positive. L'inversion du mouvement des grains voisins de la paroi est d'autant plus difficile à obtenir que le tube est plus large. Dans un tube de 2 millimètres de diamètre M. Quincke n'a pu la produire; dans les tubes très-étroits il n'a au contraire jamais obtenu que le mouvement contraire à celui de l'électricité positive. L'addition d'une matière conductrice à l'eau fait disparaître également les deux mouvements. Tous deux enfin commencent et finissent avec le passage du courant électrique.

M. Quincke a observé les mêmes effets avec les substances suivantes, réduites en poudre fine : platine, or, cuivre, fer, graphite, quartz, feldspath, manganèse, asbeste, émeri, argile cuite, kaolin, soufre, gomme laque, soie, coton, lycopode, amidon, carmin, tuyaux de plume, papier, ivoire. De fines gouttes d'essence de térébenthine ou de sulfure de carbone et même des bulles d'air se comportent de la même façon.

Dans l'essence de térébenthine le transport a lieu dans la direction de l'électricité positive pour le platine, l'or, le cuivre, le fer, le quartz, le feldspath, le manganèse, l'argile cuite, la gomme laque, la soie, le coton, l'amidon, le lycopode, le carmin, le papier, l'alcool, l'eau et les bulles d'air. Pour le soufre seul le transport a lieu en sens contraire du mouvement de l'électricité positive.

Lorsqu'on veut étudier le mécanisme de ce transport, on est contrarié par la difficulté qu'il y a de se procurer des granules à peu près sphériques et susceptibles de demeurer longtemps en suspension au sein du liquide. Des grains de lycopode débarrassés de l'air adhérent par une courte ébullition de l'eau où ils flottent sont les seuls corpuscules que M. Quincke ait pu employer avec succès; ils ont en effet à

peu près la densité de l'eau et une forme très-régulière. M. Quincke en a placé une certaine quantité dans un tube de $1^{mm},89$ de diamètre intérieur, rempli d'eau distillée, par la paroi duquel pénétraient trois fils de platine séparés par des intervalles de 230 millimètres; il a fait arriver un courant constant tantôt par les deux fils extrêmes, tantôt par un des fils extrêmes et le fil moyen, et dans chaque expérience il a observé le mouvement d'un globule particulier à l'aide d'un microscope horizontal dont l'oculaire portait un micromètre tracé sur verre. Un chronomètre battant les quinzièmes de seconde permettait de mesurer le temps nécessaire à un déplacement de cinq ou dix divisions micrométriques; un galvanomètre à réflexion faisait connaître l'intensité du courant.

Ces expériences ont montré que la vitesse d'une particule voisine de l'axe du tube est proportionnelle à l'intensité du courant et indépendante de la force électromotrice ainsi que de la distance de la particule aux électrodes.

En faisant passer à travers le même tube les décharges d'une batterie électrique, M. Quincke a trouvé que sous l'influence d'une décharge une particule voisine de l'axe parcourt un chemin proportionnel à la quantité d'électricité déchargée et indépendant de la surface de la batterie ainsi que de la longueur de la colonne d'eau traversée par la décharge. Lorsqu'en interposant dans le circuit une longue colonne d'alcool on portait la durée de la décharge jusqu'à deux minutes, le chemin correspondant à une charge donnée de la batterie était à peine diminué.

Toutes ces observations ont été faites sur un seul et même grain de lycopode d'un diamètre égal à $0^{mm},035$. Il est très-difficile de les comparer avec des observations faites dans des tubes plus étroits ou se rapportant à des grains voisins de la paroi, tant à cause de l'inégalité de masse et de surface des grains divers qu'on soumet à l'observation qu'à cause du frottement contre la paroi. Cependant il résulte

des expériences de M. Quincke qu'à une même intensité de courant répond une vitesse d'autant plus grande que le tube est plus étroit, et que la vitesse des grains voisins de la paroi est sensiblement proportionnelle à l'intensité du courant.

Il n'a été possible d'étendre ces expériences de mesure ni à d'autres substances solides, ni à d'autres liquides.

M. Quincke interprète les faits observés de la manière suivante. L'eau au voisinage des parois chemine dans le sens de l'électricité positive et la totalité des particules suspendues chemine dans le sens de l'électricité négative. Les deux mouvements s'accomplissent avec une vitesse proportionnelle à l'intensité du courant. L'eau transportée revient sur elle-même suivant l'axe du tube, n'ayant pas d'autre chemin qui lui soit ouvert. Le long des parois l'eau entraîne les particules dans un sens contraire à leur mouvement naturel; suivant l'axe la vitesse de l'eau s'ajoute à celle des particules. Lorsque l'intensité du courant augmente, la vitesse de l'eau croît moins rapidement que celle des particules, à cause de l'influence croissante du frottement contre les parois. De là résulte que pour une intensité suffisante toutes les particules cheminent dans le sens de l'électricité. On conçoit aussi qu'il existe une intensité telle, que les plus grosses particules cheminent toutes dans le sens de l'électricité négative, et que les particules les plus fines parmi celles qui sont voisines des parois soient encore entraînées par l'eau dans le sens de l'électricité positive.

Comme la vitesse des particules ne dépend pas précisément de l'intensité, mais de la *densité* du courant, on comprend que dans les tubes étroits les particules commencent toutes à cheminer dans le sens de l'électricité négative pour une moindre intensité de courant que dans les tubes larges, d'autant plus que dans ces tubes le mouvement du liquide est ralenti par un frottement plus considérable.

Enfin ces faits généraux eux-mêmes paraissent à

M. Quincke s'expliquer par l'électricité que développe le contact du liquide avec les parois du tube et avec les particules en suspension.

« Si l'on considère d'abord, dit M. Quincke, à cause de sa simplicité, le cas où l'eau contenue dans un tube de verre est transportée dans la direction du mouvement de l'électricité positive, on voit que dans ce phénomène l'eau joue un double rôle, le rôle de corps conducteur et celui de corps isolant. En qualité de conducteur traversé par un courant, le cylindre d'eau se recouvre à sa surface d'électricité libre dont la densité varie d'une section à l'autre (1). Mais d'autre part une particule d'eau électrisée d'une manière quelconque n'abandonne pas instantanément son électricité aux particules voisines; un certain temps est nécessaire pour que cette communication ait lieu. Or une particule d'eau voisine de la paroi s'électrise positivement par contact, et son électricité positive, sollicitée par la force qui entretient le courant constant, c'est-à-dire par la résultante des actions de l'électricité libre superficielle, tend à se mouvoir dans la même direction que le fluide positif du courant. Mais puisque la particule d'eau ne peut se séparer instantanément de l'électricité dont elle est chargée, elle est entraînée elle-même dans le sens où marche l'électricité positive. Le transport du liquide par le courant ne peut donc s'observer que dans les liquides mauvais conducteurs, dont les particules ne peuvent pas instantanément abandonner leur électricité.

» Si une particule étrangère, telle qu'un grain d'amidon, est en suspension dans l'eau, elle s'électrise négativement par son contact avec l'eau, et, par conséquent, la force qui entretient le courant constant tend à la déplacer dans le même sens que l'électricité négative.

---

(1) Voyez Kirchhoff, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 238.

» Si l'on ajoute un liquide conducteur à l'eau distillée, les conditions de cette électrisation des particules sont altérées, leur charge négative est diminuée ou même réduite à zéro, ce qui fait disparaître le phénomène du transport.

» Comme toutes les particules que l'on peut observer en suspension dans l'eau distillée cheminent dans la direction du mouvement de l'électricité négative, il faut admettre qu'elles s'électrisent négativement par leur contact avec l'eau. Cette conclusion s'accorde parfaitement avec les expériences antérieures. Il est en effet vraisemblable que l'électricité de contact et l'électricité de frottement sont identiques, et l'on sait par les expériences de M. Faraday que l'eau est le plus positif de tous les corps, c'est-à-dire s'électrise positivement par le frottement contre un corps quelconque (1). M. Faraday a également reconnu que l'addition de substances conductrices à l'eau diminue singulièrement l'électricité développée. Péclet a fait de son côté des expériences sur l'électricité développée par le simple contact de l'eau avec les métaux et un certain nombre de corps conducteurs (2), et il a trouvé qu'à l'exception de l'oxyde de manganèse toutes les substances s'électrisent négativement par leur contact avec l'eau. Toutefois il n'indique pas avec précision dans son Mémoire de quelle manière il a trouvé les nombres qu'il rapporte, et il ne paraît pas qu'il ait tenu compte de l'électricité développée par l'humidité des mains de l'observateur. En conséquence de ces doutes, l'auteur du présent Mémoire a construit des condensateurs formés d'une plaque de verre recouverte d'oxyde de manganèse et d'un morceau de papier à filtrer imbibé d'eau distillée, isolés l'un de l'autre par une couche d'air ou une lame de verre. En faisant communiquer les deux plaques du condensateur par une seconde pièce de papier à

---

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 88.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. II, p. 239.

filtre imbibée d'eau distillée et faisant usage d'un électroscope à piles construit sur le modèle de ceux de M. Hankel (1), il a constamment trouvé l'eau positive par rapport à l'oxyde de manganèse. Le sens du transport de cet oxyde s'accorde donc parfaitement avec la nature de l'électricité qu'il développe par contact ou par frottement avec l'eau.

» La grandeur de la vitesse avec laquelle sont transportées les particules d'eau dépend naturellement de la quantité d'électricité accumulée en chaque particule par le contact de la paroi. Cette quantité étant augmentée quand on enduit le tube intérieurement de gomme laque, on comprend que la quantité d'eau transportée dans ces tubes soit augmentée pareillement.

» Si l'alcool est transporté en moindre quantité que l'eau distillée, cela est également conforme aux expériences de M. Faraday (2), qui ont montré que l'alcool développe moins d'électricité que l'eau par le frottement contre les corps solides. Les expériences de M. Faraday montrent aussi que l'essence de térébenthine se charge d'électricité négative par frottement; elle doit donc se transporter dans le sens du mouvement de l'électricité négative, tandis que les particules suspendues s'électrisant positivement doivent cheminer dans le même sens que l'électricité positive, ce qui s'accorde parfaitement avec l'expérience.

» Le soufre seul devrait par son contact avec l'essence de térébenthine s'électriser positivement, puisque dans des tubes de soufre l'essence chemine dans le même sens que l'électricité positive et que le soufre dans l'essence chemine dans le même sens que l'électricité négative. De même le sulfure de carbone devrait s'électriser négativement par le contact de l'eau et de certaines espèces de verre, positivement par le contact d'autres espèces.

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 212.
(2) *Voyez* le Mémoire cité plus haut.

» L'auteur ne connaît aucun fait qui contredise son explication du transport des particules matérielles par l'électricité. Quoi qu'il en soit, il résulte toujours des expériences que la direction du mouvement des particules matérielles sous l'influence de l'électricité est indépendante de l'état d'agrégation de ces particules et ne dépend que de leur nature et de la nature des corps avec lesquels elles sont en contact. »

Note sur la congélation des dissolutions salines; par M. Rüdorff (1).

Communiquée à l'Académie des Sciences de Berlin, le 18 avril 1861.

On sait que la glace se forme dans les dissolutions salines à une température notablement plus basse que dans l'eau pure (2) et qu'elle n'entraîne en passant à l'état solide qu'une faible partie du sel dissous. M. Rüdorff s'est proposé d'étudier sur le plus grand nombre possible de dissolutions salines ces deux particularités du phénomène et d'examiner si elles n'étaient pas soumises à quelques lois.

Il a d'abord vérifié par quelques expériences sur des dissolutions de sel marin, de sulfate de cuivre et de bichromate de potasse que la richesse saline de la glace formée est toujours très-inférieure à celle de la partie non congelée de la dissolution. La structure lamellaire de la glace lui a même fait penser que le sel qu'elle paraissait contenir n'y était que mécaniquement interposé et que la glace proprement dite était tout à fait pure.

---

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*; année 1860, p. 427.

(2) Voyez en particulier la Note de M. Despretz dans le tome XI des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.*

La détermination des températures exactes auxquelles la glace se forme dans les diverses dissolutions l'a occupé davantage. Il a préparé directement avec chacun des sels qui lui ont paru convenir aux expériences une série de dissolutions contenant respectivement 1, 2, 3,... parties de sel pour 100 parties d'eau. Il les plaçait successivement dans un mélange de neige et de sel marin, et les agitait avec un thermomètre donnant les vingtièmes de degré centigrade jusqu'à ce que la congélation eût lieu. Dans ces conditions, la congélation était subite, simultanée dans toute la masse et accompagnée d'une élévation marquée de température. Après cette première détermination, qui n'offrait pas un sens tout à fait précis à cause du changement de composition de la liqueur qui résultait de la formation instantanée d'une grande quantité de glace, M. Rüdorff faisait une seconde expérience où il refroidissait la dissolution, sans l'agiter, à un demi-degré environ au-dessous de la température de congélation précédemment observée. Projetant ensuite dans la liqueur quelques flocons de neige, il voyait la congélation se produire avec une faible élévation de température, et il prenait cette dernière indication du thermomètre pour le point de congélation de la dissolution étudiée. La formation de glace se continuait ensuite assez longtemps sans variation de température, et c'était seulement lorsqu'une quantité très-notable de glace s'était formée que le refroidissement recommençait. Si l'on retirait alors la dissolution du mélange réfrigérant pour la porter dans une pièce à la température de 12°, le thermomètre remontait à la température de congélation et s'y maintenait presque invariable jusqu'à ce que la totalité de la glace fût fondue.

Les sels qui conviennent à ces expériences, devant être très-solubles à de basses températures et exercer une influence notable sur le point de congélation, sont assez peu nombreux et se réduisent presque aux chlorures et nitrates alcalins. Dans la plupart des cas, M. Rüdorff a trouvé

l'abaissement du point de congélation au-dessous de zéro proportionnel à la quantité de sel *anhydre* dissoute dans 100 parties d'eau. Les nombres suivants font connaître l'abaissement produit par l'addition de 1 partie de sel à 100 parties d'eau :

Sel ammoniac.	0°,653
Sel marin.	0,600
Chlorure de potassium.	0,443
Nitrate d'ammoniaque. .	0,384
Nitrate de soude.	0,370
Carbonate de potasse. . .	0,317
Nitrate de chaux.	0,277
Nitrate de potasse.	0,267

Pour le chlorure de calcium l'abaissement de température paraît proportionnel à la quantité de sel cristallisé avec 6 équivalents d'eau et non à la quantité de sel anhydre que contient la dissolution. Ainsi M désignant la quantité de sel anhydre, M_1 la quantité de sel hydraté dissoute dans 100 parties d'eau, T l'abaissement de température, les expériences ont donné les résultats suivants :

M	M_1	T	$\frac{T}{M}$	$\frac{T}{M_1}$
2	4,02	0°,90	0,450	0,224
4	8,21	1,85	0,462	0,225
8	17,20	3,90	0,487	0,225
14	31,89	7,40	0,528	0,232
18	43,05	10,00	0,555	0,2[illegible]1

On voit que la valeur de $\frac{T}{M}$ est assez rapidement croissante avec M et celle de $\frac{T}{M_1}$ sensiblement constante.

On sait qu'à la température de — 10° il se sépare d'une dissolution concentrée de sel marin des cristaux qui contiennent 4 équivalents d'eau pour 1 équivalent de sel et qui se détruisent très-promptement par l'élévation de température. Cette circonstance explique un résultat remarquable des expériences de M. Rüdorff. Tant que l'abaissement du point de congélation d'une dissolution de sel marin est inférieur à 9°, il est proportionnel à la quantité de sel anhydre dissous. Lorsqu'il dépasse 9°, il devient proportionnel à la quantité de sel cristallisé à 4 équivalents d'eau. On en jugera par le tableau suivant, où les lettres ont la même signification que dans le tableau relatif au chlorure de calcium :

M	M_1	T	$\frac{T}{M}$	$\frac{T}{M_1}$
1		0°,6	0,600	
2		1,2	Id.	
4		2,4	Id.	
6		3,6	Id.	
8		4,8	Id.	
10		6,0	Id.	
12		7,2	Id.	
14		8,4	Id.	
15	27,04	9,2	0,613	0,340
16	29,06	9,9	0,619	0,341
17	31,07	10,6	0,623	0,341
18	33,17	11,4	0,633	0,343
19	35,29	12,1	0,637	0,342
20	37,38	12,8	0,640	0,342

Enfin pour le chlorure de baryum l'abaissement du point de congélation est proportionnel à la quantité de sel cristallisé à 2 équivalents d'eau. Le coefficient de proportionnalité est 0,192.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats des résultats

analogues qu'ont donnés les expériences de M. Wüllner sur la tension des vapeurs émises par les dissolutions salines.

Mémoire sur l'absorption et l'émission de la chaleur rayonnante par les gaz et les vapeurs ; par M. Tyndall (1).

Lu à la Société Royale de Londres, le 7 février 1861.

Les expériences de M. Tyndall sur l'absorption de la chaleur rayonnante par les gaz ont été exécutées à l'aide d'une méthode différentielle qui possède une sensibilité bien supérieure à celle des méthodes directes employées par les autres physiciens. Le principe de cette méthode consiste à soumettre les deux faces de la pile thermo-électrique à l'action de deux sources calorifiques constantes, dont on peut faire varier le rayonnement de façon que, les deux actions se faisant équilibre, l'aiguille du galvanomètre demeure au zéro, et à interposer ensuite sur le trajet d'un seul des rayonnements, le gaz et la vapeur dont on veut éprouver l'influence. La rapidité avec laquelle décroît la sensibilité des galvanomètres, lorsqu'on s'éloigne de zéro, explique comment on peut ainsi manifester des effets d'absorption qui seraient tout à fait inappréciables par la méthode directe qui est en usage pour les solides et les liquides. Soit, par exemple, un gaz qui absorbe seulement la 300e partie du rayonnement qui le traverse (on verra plus loin que l'absorption produite par une épaisseur d'air atmosphérique égale à 1 mètre est inférieure à ce chiffre); quelle que soit la déviation galvanométrique produite par le rayonnement direct, le changement de déviation corres-

---

(1) *Transactions philosophiques*, pour 1861.

pondant à une absorption aussi faible sera de l'ordre des erreurs d'expérience. Au contraire, en suivant la marche qui vient d'être indiquée, M. Tyndall a pu obtenir un déplacement de 1° de l'aiguille galvanométrique par l'effet de cette absorption.

Pour appliquer avec exactitude cette méthode, trois choses sont nécessaires : 1° un galvanomètre très-délicat dont la sensibilité soit graduellement et régulièrement décroissante à partir du zéro ; 2° un appareil où l'on puisse aisément faire le vide ou introduire un gaz quelconque ; 3° des sources calorifiques parfaitement constantes.

Le galvanomètre que M. Tyndall avait fait construire par M. Sauernwald, de Berlin, présentait à un haut degré l'inconvénient qui se rencontre presque toujours dans les instruments très-délicats. Par suite de la puissance magnétique du fil de cuivre et de sa division en deux paquets symétriques, le système astatique des aiguilles ne pouvait se fixer en équilibre stable sur le zéro de la graduation et prenait indifféremment deux positions symétriques de part et d'autre du zéro. L'écart de ces positions s'élevait jusqu'à 30° lorsque les deux aiguilles du système approchaient beaucoup de l'égalité absolue d'aimantation. On sait que M. du Bois-Reymond, à l'occasion de ses recherches sur l'électricité animale, a fait une étude approfondie de cette perturbation et qu'il est parvenu à l'éliminer au moyen d'un très-petit aimant compensateur qui agit en sens contraire du magnétisme du fil de cuivre. Mais ce mode de correction est d'une application assez difficile; il a d'ailleurs l'inconvénient de diminuer la sensibilité de l'instrument et de rendre inadmissible la proportionnalité des petites déviations aux intensités. M. Tyndall s'est donc efforcé de remplacer le fil de son instrument par un fil diamagnétique dont l'action fût négligeable. Après de nombreuses recherches, il a reconnu, non sans quelque surprise, que cette condition était assez facile à satisfaire et

que la cause perturbatrice réside le plus souvent, non dans le fil, mais dans son enveloppe de soie ou plutôt dans les matières qui servent à colorer cette enveloppe (ordinairement en vert). Rien n'est moins rare que du fil de cuivre diamagnétique. Si on le recouvre de soie blanche et qu'on s'en serve ensuite pour construire un galvanomètre, l'action perturbatrice en question se trouve entièrement écartée.

Les gaz étaient renfermés dans un tube de laiton de $1^m,20$ de longueur, poli intérieurement, fermé à ses deux extrémités par deux plaques de sel gemme et communiquant par deux robinets latéraux avec une machine pneumatique et un appareil producteur de gaz. L'usage de plaques de sel gemme a paru indispensable à M. Tyndall. Ce sont en effet les seules plaques qui ne s'échauffent pas dans une expérience de quelque durée. Des plaques de verre, par exemple, s'échauffent toujours plus ou moins, et rayonnent en conséquence de la chaleur vers la pile thermo-électrique ; elles s'échauffent moins lorsque le tube est plein de gaz que lorsqu'il est vide, et il en résulte une diminution de la chaleur rayonnée vers la pile, de laquelle on ne peut distinguer l'effet propre au pouvoir absorbant du gaz. C'est probablement ainsi que M. Franz a obtenu une diminution apparente de 3 pour 100 dans la quantité de chaleur rayonnée par une lampe d'Argand et transmise au travers d'un tube de $0^m,90$ de longueur, successivement vide et plein d'air, mais fermé par des plaques de verre (1). Les expériences de M. Tyndall rendent, comme on le verra plus loin, une pareille absorption tout à fait inadmissible.

La seule source de chaleur rayonnante dont la constance soit absolument certaine est un vase métallique rempli d'eau en ébullition. M. Tyndall employait deux vases cubiques de ce genre, tous deux enduits de noir de fumée sur

---

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 111.

leur face rayonnante. L'un envoyait de la chaleur au travers du tube qui vient d'être décrit; l'autre fonctionnait comme compensateur. La face rayonnante du premier cube portait un anneau sur lequel était soudé un tube de laiton dans lequel s'engageait exactement l'extrémité du tube à plaques de sel gemme. La première plaque de sel gemme et la face rayonnante étaient ainsi comme les deux parois opposées d'une chambre cylindrique où l'on faisait le vide; le tube de cuivre qui formait la paroi courbe de cette chambre était lui-même incessamment refroidi par un courant d'eau. Toute influence perturbatrice de la conductibilité était ainsi absolument éliminée. Le cube compensateur était assez voisin de la deuxième face de la pile thermo-électrique, mais il en était séparé par un double écran qu'on pouvait déplacer, à la main d'abord, et ensuite à l'aide d'une vis micrométrique. De grands écrans enduits de plâtre environnaient les deux cubes ainsi que les deux lampes à gaz qui les chauffaient, de manière à les soustraire à l'action des courants d'air. Enfin, la pile thermo-électrique était toujours armée de ses deux réflecteurs coniques.

La marche des expériences se conçoit d'elle-même. Le vide étant fait dans l'appareil, on compensait l'effet du rayonnement du premier cube au moyen du deuxième; on introduisait le gaz et on observait la déviation de l'aiguille galvanométrique qui donnait immédiatement, et à l'aide d'une table construite d'avance, la mesure de la chaleur absorbée. On mesurait également l'effet direct de la chaleur incidente, le compensateur étant supprimé.

M. Tyndall a d'abord mesuré la très-faible absorption des gaz simples incolores. L'effet du rayonnement direct à travers le vide étant de produire une déviation de $71^\circ,25$, l'absorption de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène a été mesurée par une déviation de 1°; si l'on prend pour unité la quantité de chaleur correspondante à la déviation de 1°, la quantité correspondante à la déviation de $71^\circ,25$ est repré-

sentée par le nombre 308. Ainsi, dans les conditions de l'expérience, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote absorbent moins de $\frac{1}{300}$ de la chaleur incidente. Il en est de même de l'air desséché et privé d'acide carbonique. L'oxygène préparé au moyen de la pile et conséquemment chargé d'ozone exerce une absorption notablement supérieure et qui peut se représenter par 4; débarrassé d'ozone par le contact d'une dissolution concentrée d'iodure de potassium, il n'absorbe pas plus que l'oxygène préparé par la calcination du chlorate de potasse.

Au contraire, les gaz et les vapeurs composés, même les plus transparents, arrêtent une proportion considérable de la chaleur rayonnée par un cube rempli d'eau bouillante. Ainsi le tube des expériences, rempli de gaz oléfiant, sous la pression atmosphérique, arrête 290 rayons sur 360, c'est-à-dire 81 pour 100 de la chaleur incidente. La proportion de chaleur absorbée croît évidemment avec la pression du gaz, mais non pas proportionnellement, ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

Pression du gaz.	Nombre de rayons absorbés sur 360 rayons incidents.
0^m,0254	90
0,0508	123
0,0762	142
0,1016	154
0,1270	163
0,1524	177
0,1778	182
0,2032	184
0,2286	190
0,2540	192
0,5080	227

Il semble évident au premier abord que la quantité de chaleur absorbée doive être proportionnelle à la densité et

par suite à la pression du gaz; mais, avec un peu d'attention, il est facile de voir que cette proportionnalité ne peut avoir lieu que pour une couche de gaz très-mince ou très-peu dense, et que dans les expériences précédentes, particulièrement si l'on tient compte des réflexions multiples de la chaleur sur le fond des vases, l'accroissement de l'absorption devait être beaucoup moins rapide que celui de la pression. M. Tyndall a effectivement vérifié que, tant que la densité du gaz est faible, l'absorption lui est très-sensiblement proportionnelle. En introduisant successivement dans le tube vide de petits volumes égaux de gaz, il a obtenu des absorptions proportionnelles aux nombres de ces volumes introduits. Le tableau suivant en donne la preuve. L'unité de volume qui y figure est la capacité d'une division d'un tube gradué servant à l'introduction du gaz qui se trouvait égale aux $\frac{3}{10}$ d'un centimètre cube environ (1).

Nombre de volumes de gaz introduits.	Absorption observée.	Absorption calculée.
1	2,2	2,2
2	4,5	4,4
3	6,6	6,6
4	8,8	8,8
5	11,0	11,0
6	12,0	13,2
7	14,8	15,4
8	16,8	17,6
9	19,8	19,8

(1) Pour ces expériences, le gaz à introduire était renfermé dans un tube gradué, fermé par un robinet à la partie supérieure et plongeant par la partie inférieure dans l'eau. Un tube de plomb faisait communiquer le robinet avec le grand tube des expériences. Lorsque le vide y était fait, on tournait le robinet d'une très-petite quantité, de manière à déterminer un écoulement du gaz extrêmement lent, que l'on arrêtait aussitôt que l'eau s'était élevée d'une division dans le tube gradué.

Nombre de volumes de gaz introduits.	Absorption observée.	Absorption calculée.
10	22,0	22,0
11	24,0	24,2
12	25,4	26,4
13	29,0	28,6
14	30,2	30,8
15	33,5	33,0

En tenant compte des dimensions de son appareil, M. Tyndall trouve que la pression de chaque unité de volume de gaz qu'il y introduisait devait y être seulement de $\frac{1}{11000}$ d'atmosphère.

Les vapeurs d'éther donnent des résultats plus remarquables encore que le gaz oléfiant. M. Tyndall a, en effet, observé avec ces vapeurs les absorptions suivantes, qui sont plus que doubles de celles du gaz oléfiant :

Pression du gaz.	Nombre de rayons absorbés sur 360 rayons incidents.
0m,0254	214
0,0508	282
0,0762	315
0,1016	330
0,1270	330

L'absorption s'écarte plus encore de la proportionnalité avec la pression, puisqu'on la voit devenir indépendante de la pression dès que la pression dépasse $0^{m},10$. Toutefois pour des pressions très-faibles la proportionnalité a encore lieu. Ainsi, en introduisant dans le tube des volumes d'un mélange d'air et de vapeur d'éther égaux à 1, 2, 3, des unités précédentes, on a obtenu les nombres du tableau

suivant, où la proportionnalité se soutient assez longtemps.

Nombre de volumes introduits.	Absorption observée.	Absorption calculée.
1	4,5	4,5
2	9,2	9,0
3	13,5	13,5
4	18,0	18,0
5	22,8	22,5
6	27,0	27,0
7	31,8	31,5
8	36,0	36,0
9	39,7	40,5
10	45,0	45,0
20	81,0	90,0
21	82,8	94,5
22	84,0	99,0
23	87,0	103,5
24	88,0	108,0
25	90,0	112,5
26	93,0	117,0
27	94,0	121,5
28	95,0	126,0
29	98,0	130,5
30	100,0	135,0

Dans une autre série d'expériences on a introduit dans le tube des volumes de vapeur d'éther pur successivement égaux à 1, 2, 3 fois la capacité d'une mesure deux fois moindre que l'unité des expériences précédentes. On a ob-

tenu de la sorte les nombres suivants :

Nombre de volumes introduits.	Absorption observée.	Absorption calculée.
1	5,0	4,6
2	10,3	9,2
4	19,2	18,4
5	24,5	23,0
6	29,5	27,6
7	34,5	32,2
8	38,0	36,8
9	44,0	41,4
10	46,2	46,0
11	50,0	50,6
12	52,8	55,2
13	55,0	59,8
14	57,2	64,4
15	59,4	69,0
16	62,5	73,6
17	65,5	78,2
18	68,0	82,8
19	70,0	87,4
20	72,0	92,0
21	73,0	96,6
22	73,0	101,2
23	73,0	105,8
24	77,0	110,4
25	78,0	115,0
26	78,0	119,6
27	80,0	124,2
28	80,5	128,8
29	81,0	133,4
30	81,0	138,0

Nous n'entrerons pas dans le détail des expériences toutes semblables par lesquelles M. Tyndall a vérifié, pour un

grand nombre d'autres vapeurs, la proportionnalité de l'absorption à la densité, dans le cas d'une densité très-faible. Nous ferons connaître seulement le nombre de rayons que ces vapeurs arrêtent sur 360 rayons incidents lorsqu'elles remplissent le tube des expériences avec une force élastique de $0^m,0127$ et de $0^m,0254$.

Noms des vapeurs.	Absorption	
	Sous la pression de $0^m,0127$.	Sous la pression de $0^m,0254$.
Sulfure de carbone.....	14,8	18,8
Amylène............	157,0	216,0
Éther iodhydrique......	94,0	120,0
Éther méthyliodhydrique.	60,0	96,0
Éther amylchlorhydrique.	137,0	» (1)
Benzol................	78,0	103,0
Esprit-de-bois..........	133,0	165,0
Éther formique.........	133,0	193,0
Éther propionique......	168,0	» (1)
Alcool................	167,0	» (1)

Avec un tube noirci intérieurement les quantités de chaleur absorbée sont beaucoup moins considérables, ainsi qu'il est naturel de s'y attendre (2); mais la marche générale des phénomènes n'est pas changée. L'ordre dans lequel doivent se ranger les diverses vapeurs, quant à la grandeur de l'absorption qu'elles exercent, n'est pas à la vérité tout à fait le même; mais la grande difficulté qu'on éprouve à obtenir tout à fait purs la plupart des corps dont il s'agit et l'influence constatée d'une faible proportion d'impuretés, suffisent, suivant M. Tyndall, à l'explication de ces différences.

Quelques gaz permanents composés ont été étudiés par

(1) L'expérience a été impossible, la pression de $0^m,0254$ étant supérieure à la tension maxima de la vapeur aux températures ordinaires.

(2) Voyez à ce sujet le Mémoire de M. Magnus, dans le cahier d'août de ces *Annales*.

M. Tyndall de la même manière. Leur absorption a été proportionnelle à la pression jusqu'à une limite quelquefois assez élevée, mais le défaut de proportionnalité a toujours fini par se manifester et s'est manifesté d'autant plus tôt que le pouvoir absorbant était plus considérable. Nous reproduisons les tableaux numériques qui établissent ces deux faits.

Oxyde de carbone.

Pression.	Absorption observée.	Absorption calculée.
m 0,0127	2,5	2,5
0,0254	5,6	5,0
0,0381	8,0	7,5
0,0508	10,0	10,0
0,0635	12,0	12,5
0,0762	15,0	15,0
0,0889	17,5	17,5
0,1270	18,0	25,0
0,2540	32,5	50,0
0,3810	45,0	75,0

Acide carbonique.

Pression.	Absorption observée.	Absorption calculée.
m 0,0127	5,0	3,5
0,0254	7,5	7,0
0,0381	10,5	10,5
0,0508	14,0	14,0
0,0635	17,8	17,5
0,0762	21,8	21,0
0,0889	24,5	24,5
0,1270	25,0	35,0
0,2540	36,0	70,0
0,3810	48,0	105,0

Acide sulfhydrique.

Pression.	Absorption observée.	Absorption calculée.
m 0,0127	7,5	6,0
0,0254	12,5	12,0
0,0381	18,0	18,0
0,0508	24,0	24,0
0,0635	30,0	30,0
0,0762	34,5	36,0
0,0889	36,0	42,0
0,1016	36,5	48,0
0,1143	38,0	54,0
0,1270	40,0	60,0

Bioxyde d'azote.

Pression.	Absorption observée.	Absorption calculée.
m 0,0127	14,5	14,5
0,0254	23,5	29,0
0,0381	30,0	43,5
0,0508	35,5	58,0
0,0635	41,0	72,5
0,0762	45,0	87,0
0,0889	47,7	101,5
0,1016	49,0	116,0
0,1143	51,5	130,5
0,1270	54,0	145,0
0,2340	70,0	290,0
0,3810	82,0	435,0

Enfin, la vapeur d'eau paraît posséder un pouvoir absorbant considérable. M. Tyndall n'a pas fait d'expé-

riences directes sur ce sujet, mais il a constaté que l'air atmosphérique non desséché exerçait une absorption qui pouvait devenir quinze à vingt fois plus considérable que celle de l'air sec. Il est très-probable que l'absorption des rayons solaires dont M. Pouillet a établi l'existence par ses expériences pyrhéliométriques, est due, pour la plus grande partie, à la vapeur d'eau mélangée à l'air.

On doit remarquer qu'un accroissement notable dans la proportion moyenne de cette vapeur ou dans celle de l'acide carbonique, ou même l'introduction d'une quantité imperceptible d'un hydrogène carboné accroîtrait considérablement le pouvoir absorbant de l'atmosphère pour la chaleur rayonnée par les corps terrestres, et modifierait de la manière la plus profonde les conditions climatologiques de notre planète. Une hypothèse de ce genre suffirait à l'explication des changements que la géologie a constatés, sans qu'il fût besoin de recourir, comme on l'a fait d'ordinaire, à un changement de position de l'axe terrestre ou à une altération de la constitution physique du soleil.

M. Tyndall termine l'exposé de cette première partie de ses recherches par les considérations suivantes :

« Le côté le plus important des résultats qui précèdent est, à mon avis, que ces expériences, en même temps qu'elles nous permettent de faire varier à volonté la densité des substances expérimentées, livrent à notre examen des cas d'action moléculaire plus simples que tous ceux qu'on a étudiés jusqu'ici. Dans les corps solides ou liquides, la cohésion joue un rôle; les diverses particules s'influencent réciproquement, et de là résulte que l'action propre à chacune d'elles est compliquée d'une action d'un autre genre. Dans les gaz et dans les vapeurs, les molécules sont, au contraire, parfaitement libres, et nous pouvons leur rapporter individuellement les effets que nous montrent les expériences. L'attention se trouve ainsi plus directement fixée sur les qualités physiques qui font qu'un rayon de

chaleur est arrêté par une certaine espèce de molécules et transmis par une autre. »

A l'étude de l'absorption, M. Tyndall a fait succéder celle de l'émission de la chaleur par les gaz. On croyait, avant lui, que cette émission était à peu près impossible à constater, par suite de son excessive faiblesse (1). Rien n'est moins fondé que cette opinion. La chaleur rayonnée par la colonne de gaz échauffé qui s'élève au-dessus de la flamme d'une lampe à alcool ou d'une bougie, ou même au-dessus d'une boule de métal portée au rouge, se constate et se mesure aisément au moyen de la pile armée de son réflecteur conique et d'un galvanomètre sensible. Il n'est pas difficile, d'ailleurs, de se mettre dans des conditions où l'influence des courants d'air soit impossible. Derrière un double écran métallique, M. Tyndall a placé un bec de gaz circulaire communiquant avec un réservoir plein du gaz à éprouver. Le robinet étant tourné de manière à intercepter cette communication, il a posé sur le bec une sphère de cuivre chauffée; il en est résulté immédiatement un courant d'air vertical qui, par son rayonnement, a produit un effet considérable sur la pile thermo-électrique, armée de son réflecteur, et placée à quelques centimètres de distance derrière l'écran, mais à une hauteur plus grande que son bord supérieur. On a ramené l'aiguille galvanométrique au zéro par l'action d'un cube rempli d'eau bouillante, et on a ensuite ouvert le robinet de manière à joindre un courant de gaz chaud au courant d'air. On a ainsi obtenu une déviation propre à faire connaître la grandeur du pouvoir rayonnant du gaz, sinon à la mesurer. On a pu ainsi ranger les divers gaz suivant l'ordre de leurs pouvoirs rayonnants, et

---

(1) Voyez MELLONI, *la Thermochrose*, p. 94.

cet ordre s'est trouvé précisément le même que celui de leurs pouvoirs absorbants. On a obtenu effectivement les déviations suivantes :

Air	0°
Oxygène	0°
Azote	0°
Hydrogène	0°
Acide carbonique	18°
Oxyde de carbone	12°
Bioxyde d'azote	29°
Gaz oléfiant	60°

Dans les expériences sur l'absorption, on avait obtenu, sous une pression de $0^m,127$, la série suivante de déviations :

Air	moindre que 1 degré.
Oxygène	moindre que 1 degré.
Azote	moindre que 1 degré.
Hydrogène	moindre que 1 degré.
Acide carbonique	25°
Oxyde de carbone	18°
Bioxyde d'azote	44°
Gaz oléfiant	61°

Le grand pouvoir rayonnant du gaz oléfiant peut se démontrer d'une manière assez élégante par une expérience analogue à l'expérience de Leslie sur l'effet d'une couche mince de vernis appliquée à la surface d'un métal poli. Si, au moyen d'un tube terminé par une fente étroite, on fait passer le long d'une surface métallique polie un courant très-mince de gaz oléfiant, on trouve que l'effet du rayonnement est augmenté comme il le serait par l'application d'une couche de vernis.

M. Tyndall termine son Mémoire par quelques considérations théoriques sur la relation nécessaire du pouvoir

rayonnant et du pouvoir absorbant, et sur les causes probables des différences qui existent entre les pouvoirs absorbants des divers gaz. Sur le premier point, il se borne à faire remarquer que l'absorption et le rayonnement n'étant au fond que la communication du mouvement vibratoire de l'éther aux molécules pondérables et la communication inverse des molécules pondérables à l'éther, les deux phénomènes doivent être nécessairement proportionnels l'un à l'autre. Sur le second point, il donne des développements dont nous reproduisons les principaux passages :

« Si nous examinons, dit-il, les résultats cités plus haut, nous trouverons que les gaz *simples*, oxygène, hydrogène et azote, et le *mélange* air atmosphérique, ont des pouvoirs absorbants et rayonnants incomparablement moindres que ceux des gaz *composés*. En combinant la théorie atomique avec la conception d'un éther, ce résultat paraît naturel. Si l'on considère, avec Dalton, l'atome d'un corps simple comme sphérique, et si l'on suppose qu'une telle sphère soit mise en mouvement au sein d'un éther immobile, ou qu'elle soit placée immobile au sein d'un éther en mouvement, la communication du mouvement dans l'un et l'autre cas devra être moindre que si un certain nombre d'atomes sont groupés ensemble et se meuvent comme un système. C'est ainsi que nous voyons l'azote et l'hydrogène ne produire qu'un effet très-faible lorsqu'ils sont *mêlés* ensemble, et produire un effet énorme lorsqu'ils sont *chimiquement combinés* à l'état d'ammoniaque. Il en est de même de l'oxygène et de l'hydrogène mêlés ensemble ou combinés à l'état de vapeur d'eau. Ainsi encore l'oxygène et l'azote, mélangés à l'état d'air atmosphérique, n'ont qu'un très-faible pouvoir absorbant ou rayonnant; combinés en un système vibrant, comme dans le bioxyde d'azote, ils acquièrent un pouvoir absorbant et un pouvoir rayonnant bien supérieur. L'air atmosphérique pur, à la pression de $0^m,127$, effectue une absorption qui n'équivaut pas

à plus de $\frac{1}{5}$ de degré du galvanomètre, tandis que l'absorption du bioxyde d'azote sous la même pression est 250 fois plus grande. Aucun fait chimique ne me paraît démontrer d'une manière aussi convaincante que l'air est un *mélange* et non une *combinaison*. De la même manière l'absorption de l'oxyde de carbone sous cette pression est environ 100 fois celle de l'oxygène; l'absorption de l'acide carbonique est environ 150 fois celle de l'oxygène, et l'absorption du gaz oléfiant est environ 100 fois celle de l'hydrogène qu'il contient. Cette énorme absorption est elle-même surpassée par celle des vapeurs de certains liquides volatils, dont les groupes atomiques atteignent un haut degré de complexité.

» ..... Mais il y a encore une autre considération importante. Tous les gaz et toutes les vapeurs que nous avons examinés sont transparents pour la lumière, c'est-à-dire laissent passer sans absorption sensible les ondes du spectre visible. Il en résulte évidemment que leur pouvoir absorbant dépend de la périodicité des vibrations qui viennent les frapper. C'est ici le point de contact de mes recherches avec les expériences de Niepce, l'observation de Foucault, les conjectures de Angström, Stokes et Thomson, et les éclatantes découvertes de Bunsen et Kirchhoff, qui ont si immensément étendu le champ de nos expériences. Il a été démontré par Kirchhoff que chaque atome absorbe spécialement les ondes qui sont synchrones avec ses propres vibrations. Or, en même temps qu'ils présentent une surface plus large à l'action de l'éther, les groupes atomiques composés doivent en général se mouvoir avec plus de lenteur que les atomes simples, et leurs périodes d'ondulation doivent se rapprocher de l'isochronisme avec les lentes vibrations de la chaleur obscure; elles deviennent ainsi plus capables d'absorber les rayons dont nous avons fait usage dans nos expériences. »

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LXIII. (3e Série.)

Pages.

Sur la chaleur spécifique de quelques corps simples; par M. V. Regnault 5
Note sur un thermomètre à gaz, employé comme pyromètre pour la mesure des hautes températures; par M. V. Regnault 39
Note sur quelques appareils pour déterminer les densités des gaz et des vapeurs; par M. V. Regnault 45
Mémoire sur la surface isochromatique, théorie générale des franges des lames cristallisées; par M. A. Bertin... 57
Note sur la constitution des acides du phosphore; par M. Ad. Lieben 92
Lettre de M. Eugène Maumené à M. Dumas 98
Mémoire sur l'acide lactique; par MM. Ad. Wurtz et Ch. Friedel 101
Note sur la réduction du propylglycol et du butylglycol en alcools propylique et butylique; par M. Ad. Wurtz.. . 124
Mémoire sur la capillarité; par M. G. Wertheim 129
Note sur la capillarité; par M. G. Wertheim 194
Troisième Mémoire sur la propagation de l'électricité dans les conducteurs médiocres; par M. J.-M. Gaugain 201
Faits pour servir à l'histoire des bases phosphorées; par M. Aug.-Wilh. Hofmann (2e Mémoire.) 257

Pages.

Sur la présence de l'azote dans un fer météorique; par M. Boussingault........ 336

Sur les produits qui résultent de l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre; par M. E. Peligot... 343

Poids spécifiques des mélanges d'alcool et d'eau déduits des tables de Gay-Lussac; par M. L. Ruau......... 350

Note sur le mouvement rotatoire de la veine liquide; par M. Magnus................................. 362

Recherches sur plusieurs phénomènes relatifs à la polarisation de la lumière; par M. H. Fizeau............... 385

Mémoire sur un nouveau procédé de dosage du soufre contenu dans les pyrites de fer et de cuivre; par M. J. Pelouze................................. 415

Mémoire sur une nouvelle classe de sels de fer, et sur la nature hexatomique du ferricum; par M. Scheurer-Kestner.................................. 422

Lettre de M. Ed. Desains à MM. les Rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique*......................... 447

Recherches expérimentales sur les centres d'action ou foyers des surfaces isolantes électrisées; par M. Moïse Lion..... 450

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Note sur la transformation de l'acide salicylique en acide oxysalicylique et en acide oxyphénique; par M. E. Lautemann.................................. 232

Sur le dédoublement de l'acide pipérique par l'hydrate de potasse; par M. A. Strecker.... 233

Sur les acides fumarique et maléique, et leurs rapports avec l'acide succinique; par M. A. Kekulé...... 366

Sur le benzile; par M. Zinin.......................... 373

Sur l'acide leucique et sur quelques-uns de ses sels; par M. P. Waage................................ 375

Pages.

Sur la solanine et ses produits de dédoublement; par MM. C. Zwenger et A. Kind.......... 377

Sur les acides de la résine de benjoin; par MM. H. Kolbe et E. Lautemann............ 383

Notice préalable sur l'amylglycérine; par M. A. Bauer..... 459

Sur l'amylène et sur quelques-uns de ses isomères; par M. A. Bauer................. 461

Sur les produits de l'action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique; par M. C. Loewig.................. 464

Faits pour servir à l'histoire du groupe de l'acide urique; par M. A. Baeyer............................ 468

Sur les sulfures doubles des radicaux alcooliques; par M. L. Carius. 472

Recherches sur les oxydes de bismuth; par M. H. Schiff. . 474

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

Note sur les effets thermiques de la compression des liquides; par M. Joule........................... 238

Mémoire sur la dyschromatopsie (*colour - blindness*); par M. W. Pole... 243

Mémoire sur le mouvement des particules matérielles déterminé par les courants électriques; par M. Quincke..... 479

Note sur la congélation des dissolutions salines; par M. Rudorff. 488

Mémoire sur l'absorption et l'émission de la chaleur rayonnante par les gaz et les vapeurs; par M. Tyndall....... 492

Table des Matières du tome LXIII.... 509

PLANCHES.

Pl. I. — Sur la chaleur spécifique de quelques corps simples.

Pl. II. — Mémoire sur la surface isochromatique.

Pl. III. — Mémoire sur la capillarité.

FIN DE LA TABLE DU TOME SOIXANTE-TROISIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.



Annales de Chimie
et de Physique

(vol. LXI-LXII-LXIII)
1861

